LA PRATIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

LES BESOINS D'UN LABORATOIRE D'ÉLECTROCHIMIE
TRAVAUX PRATIQUES
TABLES, DONNÉES NUMÉRIQUES

PAR

D^r^ ERICH MÜLLER

PROFESSEUR ET DIRECTEUR
DU LABORATOIRE D'ÉLECTROCHIMIE ET DE CHIMIE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE TECHNIQUE DE DRESDE

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR

JEAN BARBAUDY

PRÉPARATEUR À L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE

Avec 130 figures dans le texte.

PARIS ET LIÉGE
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER
PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
LIÉGE, 8, RUE DES DOMINICAINS, 8

1923

ERRATA

Page 3. — Ligne 20 à partir du haut, *au lieu de :* catactéristique, *lire :* caractéristique.

Page 95. — 2e ligne du Tableau 5, *au lieu de :* $ZnSO^4$, *lire* $ZnSO^4$-*n*.

Page 106. — Dans la formule finale de l'expérience 26, qui donne K,

au lieu de : $\text{antilog}\left(\frac{0{,}0002\ T}{a}\right)$,

lire : $\text{antilog}\left(\frac{a}{0{,}0002\ T}\right)$.

Page 130. — Dans la légende, *au lieu de :* G Agitateur en verre, *lire :* R Agitateur en verre.

4e ligne de la note 1, *au lieu de :* ... le trou du bécher de..., *lire :* ... le trou du bouchon de...

Page 139. — 6e ligne à partir du haut, *au lieu de :* ... de soude *n* /10, *lire :* ... de soude *n* /5.

Page 145. — Ligne 13, à partir du haut, *au lieu de :* à 10 % de sa valeur initiale, *lire :* de 10 % de sa valeur initiale.

Page 146. — Dans la légende du schéma du montage 13, *au lieu de :* V Voltamètre..., *lire :* V Voltmètre....

Page 147. — 9e ligne à partir du bas, *au lieu de :* ... tombée à 10 %, *lire :* ... tombée de 10 %.

Page 149. — 12e ligne à partir du bas, dans la formule, *au lieu de :* $cH^{\cdot}$, *lire :* $^4H^{\cdot}$.

ADDENDA

Page 32. — *Ajouter en note au bas de la page :* On trouvera ces électromètres (forme de Luther) montés, prêts à servir, chez DRISSLER, 24, rue Beaubourg, Paris.

Page 137. — *Ajouter à la fin de la note* (3) : ... et Nernst, *Chimie Générale*, t. II, 2e éd. fr., p. 457, 469, 474.

AVERTISSEMENT

Dans la préface de son traité, M. le Professeur Erich Müller insiste sur la nécessité, pour l'élève, de faire précéder et suivre les manipulations d'une étude correspondante, dans un ouvrage didactique. Afin de rendre plus facile au lecteur français l'intelligence des théories qu'illustrent les expériences décrites dans ce livre, nous avons, pour chaque manipulation, indiqué les chapitres et paragraphes à consulter du traité de MM. Dony-Hénault, H. Gall et Ph. Guye, *Principes et Applications de l'Electrochimie*.

J'ai ajouté quelques tables destinées à faciliter les calculs, et décrit un ou deux appareils très importants, d'un usage courant en France. J'ai aussi développé quelques chapitres, en leur ajoutant des expériences nouvelles. Ces additions, d'ailleurs peu nombreuses, ont été faites pour satisfaire aux exigences de nos programmes et diffuser davantage des méthodes récentes (titrimétrie électrométrique, mesure des p_H). Elles ont été rédigées, autant que possible, dans la forme même où a été écrite la « Pratique électrochimique », avec le souci constant de ne modifier en rien le caractère éminemment pédagogique de l'ouvrage du professeur Erich Müller.

Paris, Octobre 1922.

Jean BARBAUDY.

INTRODUCTION

Lorsqu'au début de l'année 1900 les représentants des sections de chimie des deutschen Technischen Hochschulen s'assemblèrent pour délibérer sur un nouveau régime et sur la standarisation des épreuves de l'examen du diplôme de chimiste, l'une des plus importantes résolutions adoptées alors fut que l'examen final du diplôme de chimiste devrait comprendre comme matières principales, en plus de la chimie minérale et organique et de leurs applications, la chimie générale et la physico-chimie ainsi que leurs applications à l'électrochimie.

Parmi les sections de chimie qui s'efforcèrent de réaliser aussitôt et sans restriction ces principes, il y avait celle de la Technischen Hochschulen de Dresde.

Tout en prenant la direction du laboratoire d'électrochimie de cette Hochschule, inauguré au semestre d'hiver 1900-1901, je devais aussi résoudre le problème d'organiser des exercices pratiques, qui permettraient à TOUT étudiant en chimie expérimentale de se familiariser avec les principes fondamentaux de la chimie physique moderne et de l'électrochimie. Ces exercices devaient non seulement servir à la formation des quelques chimistes qui voudraient s'orienter vers la chimie-physique et l'électrochimie, mais devaient faire partie intégrante de l'enseignement général du chimiste, en se préoccupant d'appliquer les nouvelles doctrines de la physico-chimie à l'enseignement de l'électrochimie. Grâce à la collaboration empressée et si compétente de mes collègues, en particulier de MM. le Dr W. Hempel et Dr E. von Meyer, nous pouvions disposer pour ces exercices de deux après-midi (8 heures) par semaine en hiver et de trois (12 heures) en été pendant cinq ou six semestres.

Le problème le plus urgent était de rassembler une collection d'exercices, permettant aux chimistes d'étudier dans le temps donné, d'une part l'interprétation énergétique des phénomènes chimiques, de

l'autre le montage, la conduite et la surveillance des processus électrochimiques les plus importants, sans négliger le maniement des courants intenses du four électrique.

Bien qu'à cet égard le « Manuel de mesures physico-chimiques » de Wi. Ostwald (plus tard de Wi. Ostwald et R. Luther) nous offrit une importante collection d'exercices, et qu'au point de vue de l'électrochimie spéciale l'Anleitung zur Anstellung elektrochemischer Versuche de F. Oettel contienne des données de valeur, il restait encore beaucoup à faire, pour mettre au point le programme que nous nous étions tracés, d'offrir un choix de manipulations d'aussi grande variété possible, présentant toutes les méthodes et les domaines d'application de l'électrolyse et aussi de diriger les étudiants dans les premiers exercices à acquérir cette culture.

Dans ce dernier domaine, nous pûmes utiliser beaucoup de travaux expérimentaux de mes collaborateurs et de moi. Les expériences réunies par K. Elbs, pour l'application de l'électrochimie aux problèmes de la chimie organique, qu'il a rassemblées en 1902 (deuxième édition en 1911) dans ses « Übungsbeispielen für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate » ont toujours une grande valeur.

J'avais enseigné des travaux pratiques de ce genre du semestre d'été 1902 à la fin du semestre d'hiver 1911/12 à la Technischen Hochschule de Dresde, naturellement en les améliorant et en les complétant avec le temps, suivant l'expérience acquise dans l'enseignement et les progrès de la science. Toujours est-il que, dans les sept dernières années, les travaux pratiques n'avaient pas changé essentiellement. Ils avaient montré que, par une direction attentive des étudiants, dans le temps relativement court de deux après-midi par semestre d'hiver et de trois après-midi par semestre d'été, sans causer préjudice aux autres études, le but proposé était atteint. Tout jeune chimiste se familiarisait au laboratoire d'enseignement avec les expériences les plus importantes, les ressources de la physico-chimie, comme les utilise l'électrochimie, avec leur importance et leur emploi. Les étudiants, qui avaient suivi ces exercices pratiques, étaient capables — peut-être après quelques compléments — de traiter aussi bien une question d'électrochimie spéciale qu'un travail de science pure.

Dans la première mise au point de ces exercices pratiques, je m'étais félicité de la collaboration de M. le Dr. Erich Müller. Non seulement je

lui devais beaucoup dans le choix systématique et dans la composition même de la manipulation, mais encore il avait imaginé un grand nombre de mesures et d'appareils spéciaux, qui ont fait leurs preuves. Comme il a enseigné et développé plus tard aux Technischen Hochschulen de Braunschweig et de Stuttgart des travaux pratiques analogues à ceux de celle de Dresde, nous eûmes l'idée de réunir, en une « Pratique électrochimique », les expériences rassemblées pendant plus de dix ans sur les points développés plus haut et de les faire paraître. L'excitation donnée dans cette direction à M. le Dr Erich Müller venait si à propos que déjà de nombreux confrères s'étaient rendus, à Dresde pour se rendre compte des travaux pratiques qui s'y donnaient.

Dans l'intervalle — par suite de circonstances extérieures — j'abandonnai l'enseignement de l'électrochimie. Les problèmes que m'apportaient l'acceptation d'une nouvelle sphère d'action ne me permirent pas de participer au plan que nous nous étions tracé comme je l'aurais voulu. Comme M. le Dr Erich Müller avait pris également la direction du laboratoire d'électrochimie de Dresde, et qu'il m'avait fait part de ses critiques au sujet des modifications à faire dans les exercices pratiques d'électrochimie, je dus me limiter à une place plus modeste, que celle qu'il souhaitait particulièrement comme auteur du livre. Ma collaboration se borna à participer à la préparation du texte et à faire une introduction au livre. Les exercices que j'ai préparés pour la Dresdener Hochschule sont désignés par un * de même qu'un grand nombre d'autres exercices qu'on a reproduit.

J'espère que ce livre excitera l'intérêt pour l'électrochimie de nombreuses générations de chimistes d'avenir, et contribuera à ce que de jeunes chimistes, de plus en plus nombreux, se consacrent davantage à son étude et se familiarisent de plus en plus dans les méthodes de travail et les doctrines de la physico-chimie et son application aux procédés électrochimiques. La technique chimique allemande ne peut qu'y gagner.

F. Foerster.

PRÉFACE

Indépendamment de la connaissance de la chimie générale (ou physique), de la chimie minérale et organique, de la physique expérimentale. la présente « Pratique électrochimique » suppose la connaissance des théories et des lois les plus importantes de l'électrochimie. Elle a pour but de montrer, au moyen de travaux pratiques, comment les théories s'appliquent à l'expérimentation en électrochimie.

Ce livre présente non pas une collection, mais plutôt un choix judicieux d'exercices composé de manière que chaque expérience fasse connaître un phénomène nouveau, de plus chaque manipulation est conduite de telle manière que l'étudiant ne puisse passer à côté d'aucun phénomène et ait, autant que possible, une vue d'ensemble.

Le temps qui est consacré aux manipulations d électrochimie diffère suivant les programmes des Hochschulen. En outre, il y a toujours des étudiants qui ont un intérêt particulier, à consacrer à leur formation électrochimique plus de temps que n'en accordent les horaires usuels. Enfin, l'intelligence et l'habileté sont qualités individuelles. Aussi, pour satisfaire à ces exigences multiples, le nombre et l'étendue des exercices ont-ils été plus largement mesurés, que ceux que comporte la « demi-pratique » courante que la moyenne des étudiants est capable de s'assimiler, en supposant les expériences exécutées correctement, avec tous les résultats désirables. Un nombre de manipulations plus que suffisant a aussi l'avantage pédagogique de permettre de donner des travaux différents à chaque élève d'un groupe, les uns pouvant s'intéresser à ceux des autres.

La résolution du genre de problèmes choisis n'exige pas une grande habileté manuelle. Ou plutôt, ici, chaque expérience doit être précédée et suivie d'une étude théorique, qui pourra être faite dans le chapitre

correspondant de F. Foerster « Électrochimie des solutions aqueuses », en suivant les indications données en tête de chaque exercice (F.....). Car nos explications élémentaires, données à propos des phénomènes particuliers à chaque expérience, ne sont qu'une première interprétation approximative et ne peuvent évidemment rendre superflue la lecture des traités spéciaux. Toujours est-il qu'elles doivent suffire pour exécuter les expériences et comprendre les phénomènes, sans avoir recours à la direction effective d'un maître ; de sorte que ce livre permettra aussi, à ceux qui sont déjà dans l'industrie, et qui n'en ont pas eu la possibilité pendant leurs années d'études, de se familiariser avec les emplois de l'électrochimie.

On a tâché partout de se tirer d'affaire avec les moyens les plus simples et les plus commodes : on a donné les indications pratiques pour fabriquer soi-même les objets usuels ou les utiliser. Les dimensions des vases, des électrodes, etc., sont toujours indiquées avec précision à chaque expérience, d'après celles des derniers essais. Mais cela ne veut pas dire que ces dimensions soient rigoureusement indispensables. Néanmoins, il est bon de ne pas trop s'en écarter, au moins si les expériences ne doivent pas durer plus longtemps. Car certains phénomènes — par exemple la variation instantanée de la concentration d'une substance formée par le passage du courant — peuvent prendre fréquemment toute leur importance, dans l'intervalle du temps affecté à chaque manipulation, si certains facteurs de l'expérience — par exemple l'intensité et le volume de l'électrolyte — sont choisis dans un certain rapport.

En ce qui concerne la division des matières, les problèmes qui familiariseront les étudiants avec les lois fondamentales les plus importantes sont présentés les premiers et ensuite ceux qui se rattachent à leur emploi. Ce plan est très recommandé puisque les connaissances théoriques assimilées dans la première partie, permettent de mieux comprendre les applications pratiques de l'électrochimie. L'ordre suivi à l'intérieur d'une partie n'a pas autant d'importance.

Enfin, si nous avons adopté dans les manipulations, quelques expériences électrothermiques au four électrique, c'est parce qu'elles ont une importance de plus en plus grande dans la technique, que le chimiste sortant de la Hochschule ne doit pas être un débutant dans ce domaine et parce que la « Pratique électrochimique » est l'endroit le

plus opportun pour introduire des manipulations de cette méthode de travail.

Je remercie M. le Dr Ing. Eberhard Sauer, assistant à l'Institut électrochimique de la Technischen Hochschule de Stuttgart, qui a dessiné la plupart des figures ajoutées au texte ; l'éditeur Theodor Steinkopff pour la présentation du livre et son obligeance inlassable à accéder à tous nos désirs.

Dresde, septembre 1912.

Erich MULLER.

PRÉFACE DE LA DEUXIÈME ÉDITION

En dehors d'un chapitre sur l'essai des piles sèches, il n'y a aucune manipulation ajoutée à cette nouvelle édition, de sorte que l'étendue du livre n'a pas beaucoup varié.

Le texte a été modifié en beaucoup d'endroits, qui semblaient le demander dans l'intérêt de la clarté.

Ici ou là on a tenu compte d'un conseil.

Les indications (F.....), en tête des expériences, se rapportent à la deuxième édition (1) de F. Foerster, « Électrochimie des solutions aqueuses ».

Dresde, novembre 1918.

Erich MULLER.

---

(1) Ces indications coïncident avec celles de la 3me édition *(N. du T.)*

PRÉFACE DE LA TROISIÈME ÉDITION

Deux nouveaux exercices, l'un sur la titrimétrie conductimétrique et l'autre sur la volumétrie électrométrique ont été annexés à cette nouvelle édition. Ils se rapportent à des domaines de l'électrochimie appliquée encore peu connus, et peut-être à cause de cela rarement utilisés. Ils me semblent particulièrement instructifs.

On a fait différentes modifications, que le temps avait montré convenables, au chapitre des objets usuels.

Tout ce qui ne pouvait pas s'ajouter sans modification importante de l'ancien texte a été réuni en un appendice, qui est indiqué à la place convenable, dans le chapitre qui le concerne. Cela a permis de pouvoir établir cette nouvelle édition à un prix moins élevé. L'insertion (1) de ces modifications à l'endroit exact ne se fera que dans une édition ultérieure.

Une traduction espagnole de la deuxième édition est parue. De beaucoup de côtés on me demande où l'on peut se procurer tel ou tel appareil. Pour ne prendre aucune responsabilité, j'ai fait ajouter les annonces des maisons que je recommande spécialement.

Dresde, avril 1920.

Erich Müller.

(1) Cette insertion a été faite dans la présente traduction française (*N. du T.*)

TABLE DES MATIÈRES

I. — LES BESOINS D'UN LABORATOIRE D'ÉLECTROCHIMIE

A. — PRODUCTION DU COURANT — CONNEXIONS

Quelle est la source de courant la plus convenable pour un laboratoire d'électrochimie ?

Telle est la question la plus importante, celle qui se pose avant toute autre, pour l'installation d'un laboratoire. Sa solution dépend de circonstances si nombreuses et si différentes, qu'elle ne peut être unique pour tous les cas, d'autant plus que souvent la solution la plus adéquate doit être abandonnée au profit d'une autre plus économique. Il ne faut pas non plus se laisser uniquement guider par l'idée que l'installation ne servira qu'aux travaux pratiques, prévus pour la formation générale des étudiants. On ne doit pas non plus oublier, qu'un laboratoire où s'enseigne une science, doit aussi être un laboratoire de recherches, et qu'on doit l'équiper suffisamment, en vue de ces recherches, ainsi que pour les expériences présentées à l'amphithéâtre.

A priori, on peut, au sujet des besoins de courants, faire les observations générales suivantes :

1° Pour les électrolyses, on doit disposer continuellement de courant continu sous 10 à 12 volts, de manière à pouvoir travailler sans interruption, nuit et jour, quelle que soit l'intensité demandée ;

2° Pour les fusions au four électrique et la plupart des électrolyses de sels fondus, on emploie une tension de 36 à 42 volts, avec une intensité qui peut atteindre 600 ampères ;

3° On doit prévoir une distribution de courant continu à 80 volts, pour actionner les moteurs et pour les cas imprévus ;

4° Enfin, on doit prévoir la possibilité d'une installation à haute tension (page 10).

Ces conditions ne peuvent être remplies sans batterie d'accumulateurs, c'est pourquoi il faut au moins en constituer *une*.

En ce qui concerne le nombre de ses éléments, son minimum est donné par le voltage maximum, sous lequel la batterie doit débiter sa charge. Comme un accumulateur donne 2 volts, pour avoir une tension maxima de *décharge* de x volts, il faut employer au moins x 2 éléments. D'après ce que nous avons dit plus haut, on doit disposer de 80 volts, donc 40 éléments suffisent dans tous les cas. Suivant les circonstances on modifiera plus ou moins ce nombre, afin d'utiliser sans perte trop considérable une tension de *charge* donnée.

Pour charger x 2 éléments montés en série, on emploie au moins $\frac{2{,}6x}{2}$ volts, parce que chaque élément présente, au maximum de sa charge, une polarisation de 2,6 volts. On peut obtenir un tel voltage en installant une dynamo correspondante, lorsqu'on dispose d'un moteur convenable. Si ce n'est pas le cas, ou si l'on ne veut pas dépendre de celui-ci, on se branchera sur le réseau de la ville, dont le courant, dans la plupart des cas, ne convient qu'à la charge.

Si la ville possède un *secteur* à 110 volts, on choisira une batterie de 42 éléments, parce qu'on peut la brancher directement sur le secteur (au début par l'intermédiaire d'un rhéostat). Si la tension continue du réseau est trop élevée, ou si la ville ne fournit que de l'*alternatif*, on a besoin d'un transformateur pour débiter le courant continu sous le voltage désiré.

Il est bon de prendre une batterie de 25 kilowatts-heures, si l'on ne veut pas avoir à la charger trop souvent. Avec 42 éléments ayant chacun une capacité de 300 ampères-heures, et en formant 6 groupes parallèles de 7 éléments montés en série, on disposera d'environ 1.800 ampères-heures sous 14 volts.

Lorsqu'on travaille au four électrique, il faut encore tenir compte de la puissance de la batterie, c'est-à-dire de l'intervalle de temps pendant lequel la batterie peut débiter la quantité d'énergie de 25 kilowatts-heures qu'elle contient. Cette puissance n'est pas simplement égale à celle de deux batteries contenant la même quantité d'énergie ; elle dépend encore de l'intensité maxima du courant de décharge de chacun des éléments séparés, intensité qui varie avec le type. — Si l'on a,

Ces conditions ne peuvent être remplies sans batterie d'accumulateurs, c'est pourquoi il faut au moins en constituer *une*.

En ce qui concerne le nombre de ses éléments, son minimum est donné par le voltage maximum, sous lequel la batterie doit débiter sa charge. Comme un accumulateur donne 2 volts, pour avoir une tension maxima de *décharge* de x volts, il faut employer au moins x 2 éléments. D'après ce que nous avons dit plus haut, on doit disposer de 80 volts, donc 40 éléments suffisent dans tous les cas. Suivant les circonstances on modifiera plus ou moins ce nombre, afin d'utiliser sans perte trop considérable une tension de *charge* donnée.

Pour charger x 2 éléments montés en série, on emploie au moins $\frac{2{,}6x}{2}$ volts, parce que chaque élément présente, au maximum de sa charge, une polarisation de 2,6 volts. On peut obtenir un tel voltage en installant une dynamo correspondante, lorsqu'on dispose d'un moteur convenable. Si ce n'est pas le cas, ou si l'on ne veut pas dépendre de celui-ci, on se branchera sur le réseau de la ville, dont le courant, dans la plupart des cas, ne convient qu'à la charge.

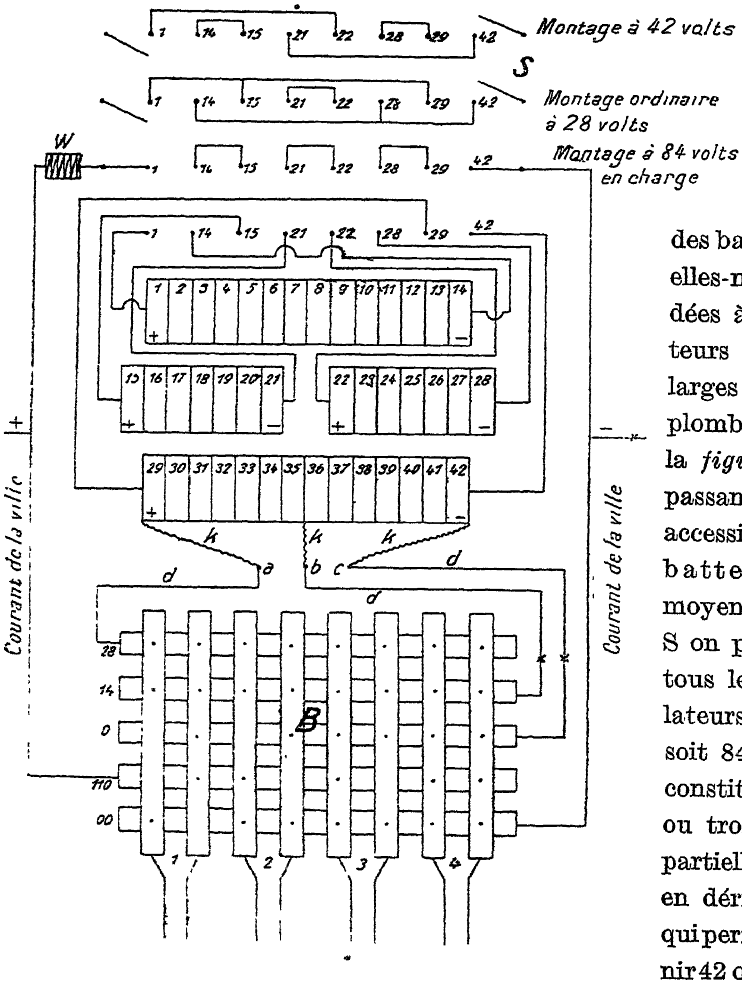
Si la ville possède un *secteur* à 110 volts, on choisira une batterie de 42 éléments, parce qu'on peut la brancher directement sur le secteur (au début par l'intermédiaire d'un rhéostat). Si la tension continue du réseau est trop élevée, ou si la ville ne fournit que de l'*alternatif*, on a besoin d'un transformateur pour débiter le courant continu sous le voltage désiré.

Il est bon de prendre une batterie de 25 kilowatts-heures, si l'on ne veut pas avoir à la charger trop souvent. Avec 42 éléments ayant chacun une capacité de 300 ampères-heures, et en formant 6 groupes parallèles de 7 éléments montés en série, on disposera d'environ 1.800 ampères-heures sous 14 volts.

Lorsqu'on travaille au four électrique, il faut encore tenir compte de la puissance de la batterie, c'est-à-dire de l'intervalle de temps pendant lequel la batterie peut débiter la quantité d'énergie de 25 kilowatts-heures qu'elle contient. Cette puissance n'est pas simplement égale à celle de deux batteries contenant la même quantité d'énergie ; elle dépend encore de l'intensité maxima du courant de décharge de chacun des éléments séparés, intensité qui varie avec le type. — Si l'on a,

Les extrémités de ces batteries partielles sont réunies au moyen de lames épaisses de cuivre — comme il est indiqué sur le *schéma de montage 1* — à 8 bornes S portant le numéro de l'accumulateur auquel elles sont reliées. Les plaques de pôles différents de deux éléments voisins sont soudées à l'autogène, et toutes ces soudures, ainsi que les terminaisons des batteries, sont elles-mêmes soudées à des collecteurs formés de larges lames de plomb *(c, c* dans la *figure 1*), dépassant du côté accessible de la batterie. Au moyen des bornes S on peut mettre tous les accumulateurs en série, soit 84 volts, ou constituer deux ou trois batteries partielles montées en dérivation, ce qui permet d'obtenir 42 ou 28 volts.

Schéma de montage 1



Les connexions des bornes, pour le premier cas, qui est aussi celui de la charge, comme pour les deux autres, résultent du *schéma de montage, 1*.

Le tableau des connexions S (voir page 7, *fig. 2)* est placé dans la

pièce où l'on fait les expériences de fusion, à côté de la salle des accumulateurs.

Au plafond de la salle des accumulateurs se trouvent trois isolateurs solides, *a*, *b*, *c*. De ceux-ci partent, d'un côté, trois câbles flexibles *k* de 60 ampères, soudés à des lames de plomb *d* (*fig. 1*, page 5), qui sont elles-mêmes fixées aux barres *c* des éléments par des étaux *f*, de l'autre trois conducteurs, allant au tableau de distribution B, qui se trouve dans une pièce voisine des salles de travail. Comme la batterie est placée dans le sous-sol, on économise ainsi sur la longueur des câbles.

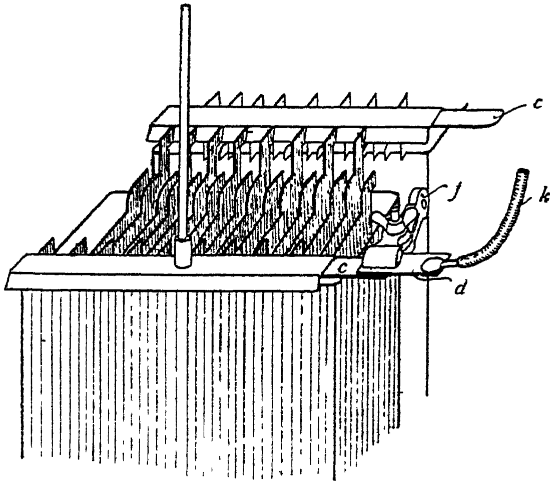


FIG. 1

Le tableau de distribution B se compose d'une plaque de marbre solidement fixée au mur, sur laquelle sont placées deux séries de lames de laiton bien isolées, dont les unes sont normales aux autres. Les cinq barres, ici horizontales, sont les câbles d'arrivée respectivement de la batterie et de la ville, les quatre couples de barres verticales les conducteurs de départ vers l'endroit d'utilisation du courant. Chacun de ces couples conserve le numéro correspondant à la paillasse à laquelle il est relié.

Comme les barres possèdent des trous aux endroits où elles se croisent, on pourra les mettre en contact électrique au moyen de vis de laiton. Sur chacune des barres de départ, on ne doit enfoncer qu'*une* vis, sans quoi on produirait un court-circuit. On y arrive le plus facilement par un léger contact. — Lorsqu'on établit la connexion, on s'arrange, une fois pour toutes, pour que les écrous de jonction des barres de départ de gauche soient situées au-dessous de celles de droite. Alors la barre de gauche (*figure 1*) est toujours reliée au négatif, celle de droite au positif

et l'on peut toujours affecter aux bornes des prises de courant un signe invariable + ou —. D'ordinaire, la batterie débite sous 28 volts, et les connexions avec les barres transversales sont faites par les câbles souples *k*, de la manière indiquée dans le *schéma 1*. Celles-ci conservent alors les nombres de volts inscrits à gauche dans ce dessin. Si l'on relie continuellement avec celles de départ, les barres transversales 0 et 14, ou 14 et 28, on aura, sur les paillasses, une tension de 14 volts. Afin de régulariser le débit et l'utilisation de la batterie, on doit s'arranger pour que les deux demi-batteries soient, autant que possible, également chargées (débit).

En réunissant les barres transversales 0 et 28 avec celles de départ on peut envoyer sans difficulté 28 volts aux prises. Si l'on a besoin d'un voltage supérieur à 28 volts jusqu'à 84 volts, on doit, au contraire, connecter la batterie par S sur 42 et 84 volts et prendre, entre les deux câbles flexibles *k* un nombre correspondant d'accumulateurs.

Le montage à 42 volts n'est prévu que pour le travail au four électrique. Ce n'est qu'un montage temporaire.

Les barres transversales 00 et 110 permettent d'envoyer le courant du secteur sur les prises.

Aux barres de départ de 1 à 3 sont connectés trois couples de conducteurs, pouvant supporter 40 ampères, qui traversent les salles de travail. Sur ces colonnes, on dérive le courant avec des câbles de 20 ampères, de manière que les prises de deux places de travail voisines ne soient pas branchées sur la même colonne. Les câbles qui partent des barres N° 4 alimentent les prises de la salle de conférence. Au plafond du grand laboratoire se trouvent quelques prises à fiches, dont on peut se servir pour envoyer le courant avec des câbles flexibles, sur une série de paillasses qui n'ont pas de prises de courant.

La *figure 2* explique le montage du tableau de distribution S du *schéma 1*.

Les bornes à écrou *i*, distantes les unes des autres de 12 centimètres, sont enfoncées sur une plaque de marbre *m* de 3 à 4 centimètres d'épaisseur, scellée dans un mur par 4 épaisses tiges de fer, de manière à laisser un intervalle entre elle et lui. Les bornes *i* se composent de grosses vis en fer, passant par les trous correspondants de la plaque de marbre

et dans ceux des lames de cuivre épais *a a*. Une autre vis *q* traverse ces lames. Ces vis sont reliées continuellement aux conducteurs des accumulateurs et à ceux du réseau de la ville *r r*.

La liaison des bornes *i* entre elles se fait suivant le voltage désiré, au moyen d'une mâchoire plate *b* en cuivre, de 1/2 centimètre d'épaisseur. Elles sont simplement serrées sous les écrous et pour éviter tout contact, isolées par des bandes de chatterton (figurées par des hachures sur le dessin). Comme les mâchoires ne portent pas de trous, mais des éclisses *s*, pour établir une connexion on n'a jamais besoin de dévisser les écrous.

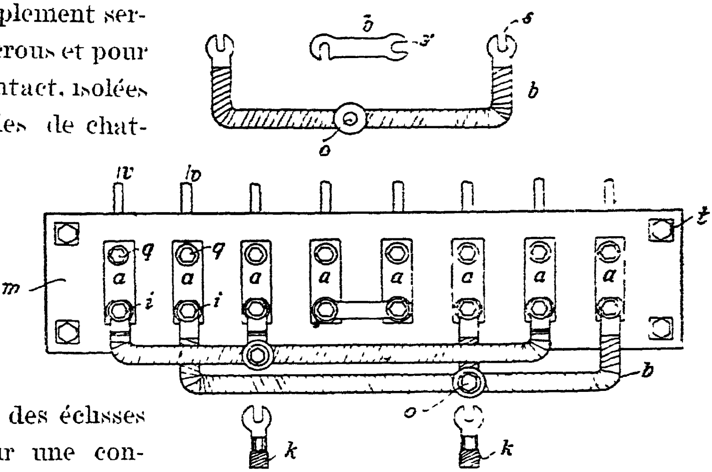


Fig. 2

Il suffit seulement de les desserrer et d'y glisser la mâchoire. La mâchoire servant pour 28 et 42 volts possède encore un trou de vis *o* qui permet d'y attacher, au moyen d'une vis et d'un écrou, le câble *k* des expériences de fusion. Celui-ci a de même à l'extrémité un sabot muni d'une mâchoire. La figure 2 représente le montage à 42 volts.

Les coupes-circuits se trouvent aux endroits désignés par *s'* dans le *schéma du montage 1*.

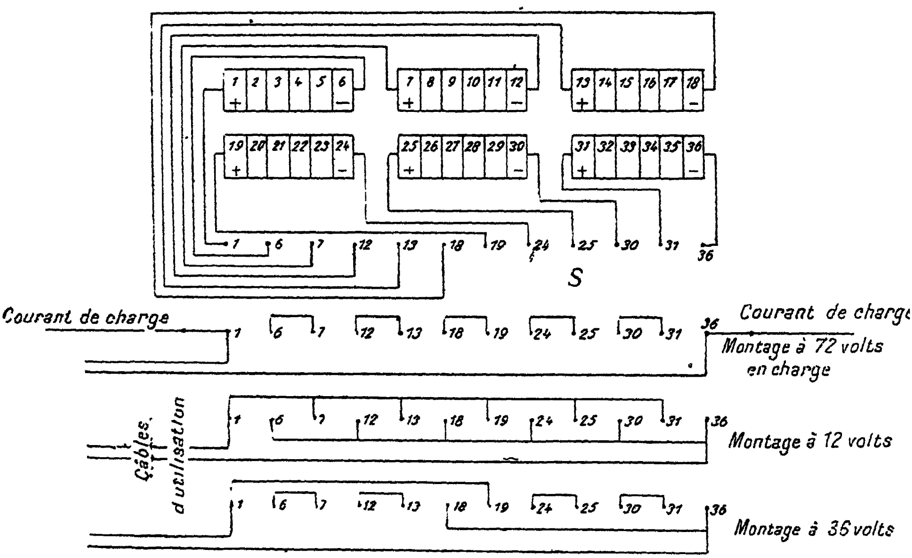
II. — *Montage en deux batteries.* (Installation du laboratoire d'électrochimie de la Technischen Hochschule de Dresde.)

Dans le *schéma* précédemment décrit du *montage N° 1*, on ne peut pas, avec une seule batterie, éviter à la charge ou, lorsqu'on utilise la batterie pour faire marcher le four électrique qui débite des courants intenses, l'oscillation du voltage des électrolyses ordinaires sur les paillasses. On peut éviter ces à-coups avec deux batteries. Dans ce cas, l'installation suivante a donné toute satisfaction au laboratoire de Dresde :

Elle comprend une grande batterie de 21 kilowatts-heures (36 éléments, intensité maxima à la décharge 296 ampères) et une petite batterie de 4 kilowatts-heures (36 éléments, intensité maxima de décharge 56 ampères). Chacune des batteries est munie d'un tableau de distribution comme celui qui est schématiquement représenté dans le *croquis du montage N° 2.*

La batterie est divisée en six batteries partielles égales, 1-6, 7-12, 13-18, 19-24, 25-30, 31-36 ; les éléments sont montés en série dans ces batteries partielles. Les extrémités des batteries partielles sont reliées aux bornes des connexions S de la manière indiquée dans le dessin, au moyen de fortes barres de cuivre. La grande batterie est d'ordinaire montée à 12 volts, la petite à 72. Des extrémités de chaque batterie part un câble de 200 ampères, qui va aux laboratoires. Dans les laboratoires, on distribue le courant aux prises, au moyen de tableaux

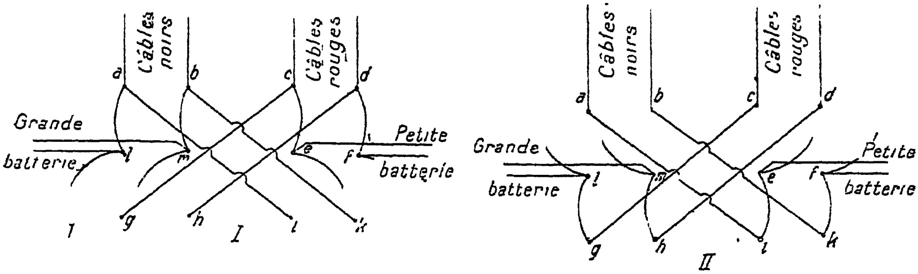
Schéma du montage 2.



de distribution — sur lesquels se trouvent aussi les coupes-circuits —, de sorte que maintenant on dispose en tout temps de deux voltages, dont les bornes correspondantes sont différenciées par les couleurs rouge et noire par exemple. Aux bornes qui servent à prendre le courant pour

les électrolyses ordinaires, on maintient continuellement 12 volts, qui sont d'habitude fournis par la grosse batterie. Lorsqu'on charge la batterie principale ou lorsqu'on l'utilise pour faire marcher le four électrique, on connecte pendant ce temps la petite batterie à 12 volts. On coupe la liaison de la grosse batterie avec les câbles noirs et on la connecte avec les bornes rouges tandis que la petite batterie est réunie aux bornes noires.

Schéma du montage 3.



On dispose pour cela du commutateur suivant, qui est schématiquement représenté dans le *schéma du montage* N° 3. Des plots *a* et *b* partent les câbles noirs, de *c* et *d* les câbles rouges. *a* est relié à *i*, et *b* à *k*, *c* est lié à *g*, *d* à *h*. La petite batterie est réunie à *e* et *f*, la grande batterie à *l* et *m*. Si le commutateur est dans la position I, *a* étant réuni à *l*, *b* à *m*, *c* à *e*, *d* à *f*, le courant de la grosse batterie passe par les câbles noirs, celui de la petite par les câbles rouges. En agissant sur la manette, on établit d'un seul coup la liaison de *l* et *g*, *m* et *h*, *e* et *i* et de *f* avec *k*, et alors c'est l'inverse qui a lieu (position II, *Sch. 3*).

Le *schéma 2* indique le montage à 36 volts, qu'il faut faire pour travailler au four électrique avec la grosse batterie.—Dans ce dispositif, les éléments de la grosse batterie sont utilisés d'une façon absolument uniforme. On a continuellement une tension rigoureusement constante de 12 volts à sa disposition, et l'on peut satisfaire aux demandes de tensions anormales avec la petite batterie. — Les connexions peuvent se faire avec le commutateur S de la figure 2 ou un dispositif analogue.

Une batterie de 25 kilowatts-heures et d'une puissance de 25 kilowatts suffit amplement à la fabrication de toute une série de composés au four électrique. Mais pour les expériences, qui exigent une durée considé-

rable, cette batterie est tout à fait insuffisante puisqu'elle est épuisée au bout d'un temps déterminé. En ce cas, on emploie une dynamo actionnée par le courant de la ville, continu ou alternatif, ou par un moteur quelconque : ou encore un transformateur, qu'on ne peut évidemment utiliser qu'en courant alternatif. Ce transformateur doit permettre d'obtenir un voltage de 36 à 42 volts, le courant primaire fournissant une puissance de 20 à 25 kilowatts. Le réglage se fait par une bobine de self.

Comme machine on recommande une génératrice à excitation séparée, chez laquelle la dynamo auxiliaire est munie de deux enroulements qui peuvent, par le jeu d'un commutateur, être montés soit en série, soit en parallèle. Au moyen d'un régulateur auxiliaire, on doit pouvoir obtenir un voltage quelconque dans les limites de 10 à 100 volts. A l'aide de commutateurs auxiliaires, elle doit pouvoir débiter du courant continu ou alternatif. Si une telle machine est mue par le courant alternatif, on doit l'exciter au moyen d'une batterie, quand on ne dispose pas d'autre source de courant continu. Lorsqu'on se propose de faire au laboratoire des expériences de fusion de longue durée, on ne doit pas prendre une machine de puissance trop faible. 40 à 50 kilowatts conviennent, mais il faut naturellement disposer d'un moteur suffisamment puissant, ou que les câbles du réseau qui amènent le courant de la ville à l'Institut aient une section correspondante. On peut évidemment charger la batterie avec cette génératrice.

Le principal avantage que possède une telle machine vis-à-vis de toutes les autres installations — batterie d'accumulateurs et transformateur — est surtout, outre la durée des expériences qui n'est plus limitée, qu'on peut très exactement régler le voltage avec le régulateur auxiliaire, sans aucune résistance extérieure, pour les expériences qui demandent des tensions très différentes.

Un laboratoire, qui dispose d'une telle machine et de la batterie d'accumulateurs décrite plus haut, peut satisfaire aux exigences les plus nombreuses.

Enfin, on recommande encore un transformateur à 2.000 et 4.000 volts, avec régulation par une bobine de self, à cause du grand intérêt que présentent aujourd'hui les réactions qui se passent dans l'arc électrique à haute tension. On peut l'alimenter soit avec la machine

précédente, soit avec le courant de la ville et son primaire doit supporter de 2 à 3 kilowatts.

Les paillasses des exercices pratiques sont munies de robinets d'eau et de gaz, d'éviers, elles doivent posséder des étagères pour les réactifs chimiques usuels et ne pas être trop petites. Car, fréquemment, le montage des appareils nécessaires à une expérience prend beaucoup de place, et il faut encore faire à côté des manipulations de chimie pure. L'installation que l'on adopte dans les laboratoires de physique et d'électrochimie, savoir qu'aucune place déterminée n'est affectée à l'étudiant, mais que les exercices pratiques sont séparément effectués sur des tables déterminées, ne se recommande pas pour la raison qu'ici, en prévision des travaux pratiques, chaque étudiant se voit assigner un abondant matériel, qui est nécessité par les nombreux essais chimiques amenés par les expériences physiques. Néanmoins, il est bon de réserver des places spéciales à certaines manipulations. Les expériences sur le four électrique et la détermination des conductibilités se feront dans des pièces séparées.

On ne devra pas oublier de placer au moins *une* prise de courant dans une hotte. Si l'on est forcé de travailler dans une hotte, on n'y abritera pas les instruments de mesure, car ceux-ci souffrent au contact du chlore par exemple. C'est pourquoi il est très pratique, lorsqu'on ne dispose pas d'une paillasse de grandeur suffisante contre le vitrage, à l'extérieur de la hotte, d'avoir une table transportable sur laquelle on pose les instruments de mesure.

§ B. — PRINCIPAUX OBJETS USUELS

Accumulateurs et batteries portatives

Indépendamment de la batterie de l'Institut, on doit encore posséder quelques éléments d'accumulateurs et quelques batteries portatives de 4 éléments par exemple, d'une capacité d'environ 20 ampères-heures, qu'on emploie pour les analyses, les mesures de force électromotrice, etc., et dans tous les cas où l'on doit éviter le plus possible une mise à la terre.

Fils conducteurs

Comme fils pour conduire le courant des prises des paillasses aux appareils des expériences, on choisira, pour les intensités inférieures à 5 ampères, un simple fil de cuivre (fil de sonnerie, 0,7 à 1 millimètre de diamètre) verni et simplement isolé sous coton. Pour les courants plus intenses, jusqu'à 20 ampères au contraire, on recommande de ne pas prendre un fil unique, mais plusieurs fils minces tressés ensemble, de section correspondante, pour avoir un conducteur plus flexible. Au sujet des câbles pour les expériences de fusion au four électrique, voir pages 6 et 283.

Bornes à vis

Les bornes servent à réunir les fils conducteurs soit ensemble, soit avec les électrodes d'une cellule d'électrolyse. Il suffit d'en avoir une provision des types dessinés dans la *figure 3*, types qui portent les désignations suivantes :

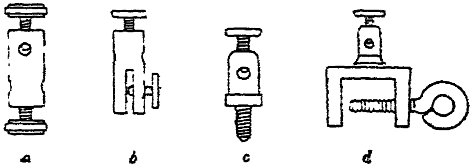


Fig. 3.

a) Serre-fils ;

b) Serre-lame ;

c) Borne, vis à bois ;

d) Borne à charbon.

Quand on achète des bornes, on doit faire attention que le diamètre du trou dans lequel on introduit le fil, ne soit pas

beaucoup plus grand que celui de la vis. La tête de la vis ne doit pas avoir d'arête vive ou être pointue, mais arrondie, et en tournant complètement la vis elle doit arriver jusqu'au trou où passe le fil.

Interrupteurs

La fermeture ou l'ouverture du circuit se fait, en général, simplement en attachant ou détachant un des conducteurs à l'une des bornes du circuit. Dans les cas particuliers qui nécessitent un interrupteur, on en fabrique comme ceux indiqués dans la *figure 4*. On fixe sur un bloc de bois carré *k* (épaisseur 1 centimètre, longueur du côté 6 centimètres) au moyen de deux bornes à vis à bois *(fig. 3 c)*, deux plaques de laiton *m* (épaisseur $0^{cm},2$, largeur 2 centimètres, longueur 2 centimètres) avec des échancrures semi-circulaires, qui se font vis-à-vis mais ne se touchent pas. On met l'appareil dans le circuit au moyen de fils qu'on introduit dans les bornes. On peut fermer le circuit en introduisant la fiche-conique *s* de laiton dans l'ouverture circulaire des lames. On peut encore construire des interrupteurs plus simples, analogues à l'inverseur décrit plus bas.

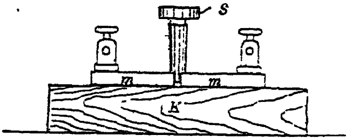


FIG. 4.

Au sujet de l'interrupteur électrolytique, voir page 21, *figure 9*.

Inverseurs, commutateurs, commutateurs à bascule

On les fabrique en forant dans une plaque de bois des cavités équidistantes qu'on remplit de mercure. A côté de chaque trou, on visse une borne *(fig. 3 c)* d'où part un gros fil de cuivre plongeant dans le mercure. Les godets de mercure peuvent être reliés ensemble de la manière désirée, au moyen d'un cavalier formé d'un gros fil de cuivre.

Électrodes

Comme électrode, on emploie des lames, des fils, des tiges, des toiles de différentes substances. Quand on emploie des lames ou des toiles métalliques, il faut les munir d'un *conducteur*. Pour les électrodes de platine, c'est toujours un fil de platine *soudé*. On fait la soudure (1) de la lame avec le fil de la façon suivante : On pose la lame sur une

(1) C'est en réalité un « collage » : on réserve dans la technique la dénomination de « soudure » à la soudure autogène avec fusion. *(N. du T.)*

brique aussi plane que possible, et l'on dirige de haut en bas, le dard d'un chalumeau, à l'endroit où le fil doit être fixé. Quand le platine est rouge à blanc, on y pose avec la main gauche l'extrémité courbée à angle droit du fil de platine à l'endroit voulu (v. *fig. 5 a)*, tandis qu'on tient dans la main droite un marteau ayant une panne petite et lisse. Lorsque le fil est lui aussi rouge à blanc, on frappe alors *un* seul coup de marteau, violent et sec, ce qui soude le fil à la lame. Malgré le prix élevé du platine, on ne doit pas prendre des électrodes de platine d'épaisseur inférieure à 1/10 de millimètre, car dans le cas contraire elles restent difficilement à l'endroit où on les place et se déchirent facilement à la soudure. Les fils conducteurs eux aussi doivent ne pas être trop minces (pas au-dessous de $0^{mm},5$), car on les couperait facilement au bout de peu de temps, à l'endroit où on les attache aux bornes.

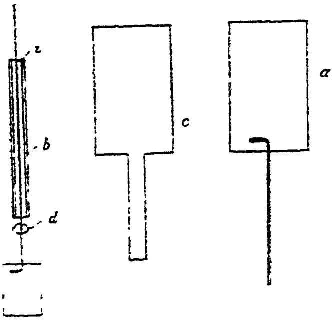


FIG. 5.

Les lames des autres substances sont munies d'une patte conductrice, que l'on obtient en découpant l'électrode dans un morceau de feuille de grandeur convenable *(fig. 5 c)*. Quand on emploie de la toile métallique, on y insère un fil servant de conducteur (p. 270, *fig. 64*, et p. 216, *fig. 52)*. Sur la fabrication des électrodes de charbon, voir, par exemple, page 270, *fig. 52*.

Chaque fois que les électrodes doivent être introduites dans un espace imperméable aux gaz, les conducteurs sont entourés d'un tube de verre, qui enfoncé dans un bouchon, permet de maintenir l'électrode dans la position voulue. Lorsque le conducteur est un fil de platine, on le **soude**, en général, dans un tube de verre.

Pour cela on chauffe dans la flamme du chalumeau le fil à l'endroit où il doit être soudé, et l'on y fond, en tournant constamment, une perle *(fig. 5 d)* d'émail, de l'épaisseur du diamètre du tube. On chauffe ensuite *b* jusqu'à ramollissement et l'on y glisse l'extrémité du fil jusqu'à la perle. On fond ensuite, avec un petit dard de chalumeau, la perle et le bord du tube de verre, puis, après l'avoir éloigné de la flamme, on souffle dans le tube *i* pour empêcher le tube de s'aplatir. On doit faire attention que le fil ne soit pas soudé au tube. Si le verre semble

homogène à l'endroit de la soudure, on la recuit encore quelque temps et on la laisse refroidir lentement.

Si l'on veut économiser le platine, on ne soude à l'électrode qu'un fil de platine court, et après l'avoir soudé au tube de verre, on verse dans le tube un peu de mercure et on y introduit l'extrémité du fil conducteur. Ce procédé se recommande aussi pour éviter les surchauffes à la soudure quand on travaille avec une forte intensité. Si l'on n'arrive pas à souder le fil au tube de verre, on peut le souder à un fil de cuivre de la manière suivante. Les deux extrémités des fils à réunir sont chauffés dans la flamme d'un chalumeau en les rapprochant autant que possible. Dès que le fil de cuivre commence à fondre, on met en contact les extrémités des fils et on les retire immédiatement de la flamme. Les fils ou les pattes d'autres métaux que le platine ne peuvent se souder au verre. Le mieux est de les cimenter dans des tubes de verre. Pour cela, on fixe comme plus haut à l'extrémité du fil ou de la lame une goutte de golaz et on y fait glisser le tube de verre, quand elle est encore molle. Ensuite, on remplit le tube d'une bouillie claire de ciment, on le laisse durcir et on enlève le mastic. Ou bien on rétrécit l'extrémité intérieure du tube dans la flamme avant d'y verser le ciment, de manière que le conducteur puisse encore y pénétrer et on y comprime à force la patte conductrice, après l'avoir ramollie avec une pince.

Platinage

Pour recouvrir de platine extrêmement divisé, ou, comme on dit, pour *platiner* des électrodes de platine, on procède de la façon suivante. On dissout dans 100 centimètres cubes d'eau 3 grammes d'acide chloroplatinique cristallisé (chlorure de platine commercial) et 0 gr. 02 d'acétate de plomb. Il est toujours avantageux de platiner deux électrodes ensemble. On les dispose dans le liquide de platinage, parallèlement l'une en face de l'autre, et on y fait passer un courant tel qu'on observe un faible dégagement gazeux aux électrodes (1).

On inverse plusieurs fois le courant, de manière que chacune des électrodes fasse fonction de cathode pendant à peu près le même temps. Les lames de platine brillant, à platiner pour la première fois, doivent d'abord être frottées avec du sable fin, pour les dépolir, lavées et chauf-

(1) Deux éléments d'accumulateur suffisent en général. *(N. du T.)*

fées au rouge. Il faut, pour les platiner, environ 10 minutes ; un replatinage ne demande qu'une à deux minutes. Si les électrodes doivent être également recouvertes des deux côtés, il faut naturellement les opposer pendant un moment d'un côté, puis pendant un autre moment de l'autre.

Lorsque, comme dans la plupart des vases à conductibilité, les électrodes sont horizontales, il faut les secouer pendant le platinage, afin de ne pas laisser des bulles de gaz sous l'électrode supérieure, qui pourraient empêcher la précipitation du platine aux endroits où elles adhérent.

Après platinage, les électrodes ont l'air d'être recouvertes de velours noir sombre. Si on les chauffe, elles deviennent grises et sont dites alors platinées grises.

En général, pour les analyses électrolytiques, on emploie surtout des électrodes de *Winkler* en toile de platine, fabriquées exprès pour cela (pages 168, 176).

Quand on ne peut pas maintenir les électrodes dans la position voulue au moyen du bouchon fermant le vase, on emploie des supports spéciaux.

Supports

Lorsque les conducteurs des électrodes sont fixés dans des tubes de verre on peut les saisir par leur manchon avec les pinces d'un support ordinaire du laboratoire. Dans les autres cas, l'un quelconque des supports fabriqués dans le commerce, surtout pour l'analyse, peut convenir. Chacun peut se fabriquer soi-même aisément des supports très pratiques et très économiques, de la manière suivante :

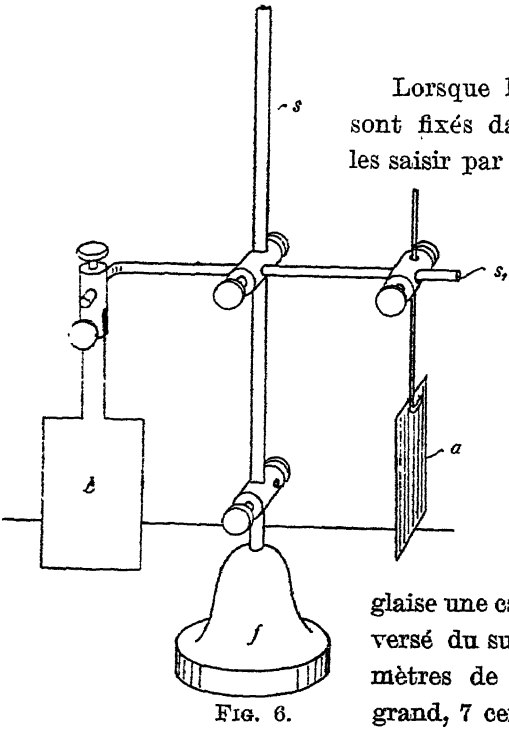


FIG. 6.

On fait dans un bloc de glaise une cavité de la forme du pied *f* renversé du support de la *figure 6* (5 centimètres de profondeur, diamètre le plus grand, 7 centimètres). On laisse sécher la

forme, on la retourne l'ouverture en haut, et on y enfonce par en bas, dans le milieu, une tige de laiton de 5 millimètres d'épaisseur et de 20 centimètres de long. On fait quelques entailles dans l'extrémité qui dépasse dans la cavité, puis on y verse du plomb fondu, après avoir bouché les fissures près du trou. Quand le plomb s'est pris en masse et est refroidi, on fait glisser vers le haut le support ainsi fabriqué, on polit le pied et la forme peut resservir.

Ces supports, en dehors de leur modicité, présentent encore l'avantage que leur pied tient peu de place et qu'on peut s'en servir de tous les côtés. S'il est nécessaire de les isoler, on colle sous le pied un disque épais d'étoffe caoutchoutée. On glisse sur la tige *s* un serre-fils à deux trous normaux. Dans la deuxième ouverture restée libre, on enfonce une tige de cuivre mince (3 millimètres) *s*, à laquelle on peut fixer, au moyen d'un serre-fils analogue, le fil conducteur d'une électrode *a*, ou au moyen d'un serre-lame la patte d'une électrode *b*. Sur la tige *s* on peut évidemment faire glisser d'autres bornes pour attacher les conducteurs. Si l'on a besoin pour l'électrolyse d'une capsule de platine, on prend deux supports sur lesquels on fixe, à la même hauteur, deux tiges de cuivre courbées horizontalement en forme de ?, on réunit ces deux crochets qui forment une boucle circulaire sur laquelle on pose la capsule. Si l'on fore un trou dans le pied *f*, et qu'on y visse ou qu'on y mastique avec du golaz, au lieu d'une tige de laiton, une baguette de verre, d'ébonite ou de galalithe, ou analogues, on obtient un support dans lequel les *deux* électrodes qui peuvent être supportées au moyen de deux serre-fils glissés sur *s*, sont isolées l'une de l'autre. L'arrivée du courant se fait alors par un deuxième serre-fils passé sur s_1. Quand on emploie du verre il faut glisser sur la tige une petite douille de clinquant, à l'endroit où doit s'appuyer le serre-fils, pour que la vis ne fasse pas éclater le verre.

Mesure de l'intensité

Pour mesurer l'intensité du courant, on se sert d'un *ampèremètre*. L'appareil doit, avant tout, avoir un bon amortissement. La plupart des différents types provenant de constructeurs connus ont les mêmes qualités. Pour la plupart des travaux pratiques on n'a pas besoin d'un instrument de précision, mais on doit posséder au moins un *ampèremètre de précision*, quand ce ne serait que pour contrôler les ampèremètres ordinaires (page 31). Il est très pratique, lorsque cet appareil

possède une graduation en ampères et en volts, qu'il ait différents shunts, permettant plusieurs domaines de mesure. Par exemple : graduation divisée en 150 parties.

1 division	= 0,02 volt		1 division	= 0,001 ampère	
1 —	= 0,1	—	1 —	= 0,01	—
1 —	= 1,0	—	1 —	= 0,1	—

Les amperemètres ordinaires ne doivent pas être trop grands, transportables et fonctionner dans toutes les positions. Les échelles suivantes suffisent pour l'électrolyse :

0 à 1 ampère
1 à 10 — division uniforme sur toute l'échelle,
0,2 à 1 —
0,5 à 5 —
1 à 5 — graduation ordinaire.
2 à 20 —

Pour déterminer la tension de décomposition, on emploie un galvanomètre qui mesure des courants de très faible intensité, en unités arbitraires. Le **galvanomètre de Dosen**, de *Keiser et Schmidt* est très commode pour cela.

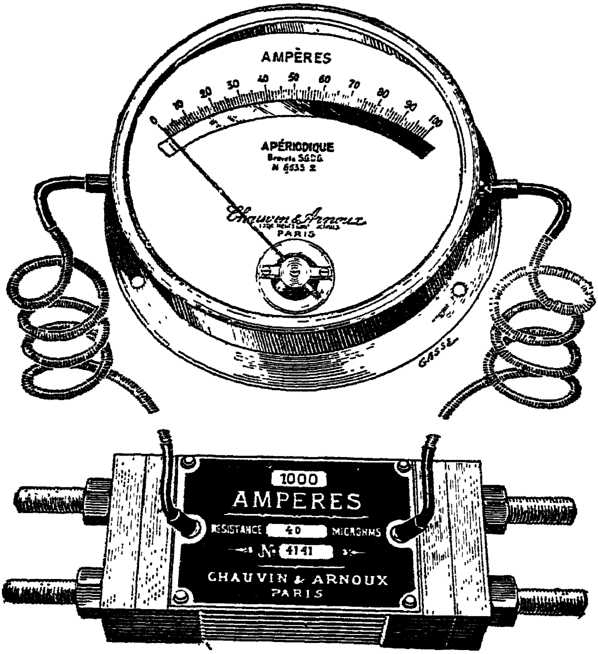


Fig. 6 *a*.

* Au lieu d'utiliser des ampèremètres de sensibilités différentes, on préfère souvent n'avoir qu'un seul instrument, aux bornes duquel on met en dérivation une résistance convenable *(un shunt)* parcourue par le courant principal.

Les 100 divisions de l'instrument correspondent, dans tous les cas, à une différence de potentiel de 0 v, 04

* Paragraphe ajouté par le Traducteur.

aux bornes (appareils Chauvin-Arnoux). Si donc le shunt a une résistance de 4.000 μ-ohms, l'intensité totale donnant la déviation totale sera :

$$e = ri \qquad 0{,}04 = 0{,}004.i \qquad i = 10 \text{ ampères.}$$

Si l'on possède un jeu de shunt de 40.000, 20.000, 8.000, 4.000, 2.000, etc. micro-ohms, on pourra, avec le même instrument, mesurer des intensités de 1, 2, 5, 10, 20, etc. ampères, avec une approximation de 1/100, 1/50, 1/20, 1/10, 1/5, etc., ampère. Dans nos manipulations, quand nous indiquerons un ampèremètre 5 amps par exemple, nous pourrons le remplacer par l'appareil décrit plus haut et un shunt de 5 amps. La résistance de ces appareils est de 0,5 ohms environ, par conséquent l'intensité du courant donnant la déviation totale est de :

$$\frac{0{,}04}{0{,}5} = 0{,}08 \text{ ampère}$$

L'appareil est donc un véritable *galvanomètre* qu'on peut à la rigueur employer comme milli-ampèremètre, en l'absence de shunt, chaque division vaut alors 0,0008 amp. Sous aucun prétexte il ne faut changer les cordons avec lesquels l'appareil a été vendu, parce que la résistance de ceux-ci est comprise dans celle du circuit galvanométrique et fait partie de l'étalonnage de l'instrument. Il ne faut jamais mettre l'appareil dans le circuit principal, mais toujours en dérivation sur un shunt parcouru par le courant à mesurer, sans quoi on grillerait les enroulements. (Sauf dans le cas *exceptionnel* où l'on veut s'en servir comme milli-ampèremètre. Il convient alors de prendre toutes les précautions nécessaires pour que l'intensité du courant débité dans l'appareil ne dépasse pas 8/100 amps, car à cause de sa faible résistance on le grillerait immanquablement).

Mesure du voltage aux bornes

On emploie les *voltmètres* ordinaires pour mesurer les différences de potentiel aux bornes. Ici aussi les différents types sont équivalents, lorsqu'ils ont un bon amortissement et une résistance intérieure suffisante. Ils doivent aussi ne pas être trop grands, transportables, et tout ce que nous avons dit à l'égard des ampèremètres s'applique aux instruments de précision. Nous aurons besoin, pour l'électrolyse, de voltmètres ayant les échelles suivantes :

0 à 3 volts divisés en 0,01 volt
0 à 5 — } graduation ordinaire
2 à 10 — }

Force électromotrice

On la détermine d'après la méthode *d'opposition de Poggendorf*. Le mieux, comme force électromotrice étalon, est d'employer l'élé-

ment normal au cadmium ou **pile Weston,** dont le coefficient de température est négligeable pour nos expériences. On la fabrique comme l'indique la *figure 7.* Sur une planche de bois *a*, on visse un gros bouchon de liège *k* que l'on a limé de manière à pouvoir y glisser et y faire tenir debout le tube en H *d.* Aux deux branches de *d* sont soudés des fils de platine de $0^{mm}3$ d'épaisseur, dont les extrémités sont réunies aux bornes *s*, qui sont vissées dans la planchette, après y avoir passé une bague de laiton. Dans la branche de gauche de *d* on verse, au moyen d'un cornet de papier, une couche *h* de 1 centimètre de haut, de mercure pur et sec, dans celle de droite un alliage liquide, préparé par fusion d'une partie en poids de cadmium avec neuf parties en poids de mercure. Ensuite on broie 25 grammes de sulfate de cadmium cristallisé ($Cd\,SO^4$, 8 /3 Aq) avec 20 grammes d'eau, ce qui donne une solution saturée. On recouvre l'amalgame à droite d'une couche *g* de $^1/_2$ centimètre de haut de cristaux humides de Cd-SO^4 qui se déposent de cette solution. A gauche, on verse une pâte *(f)* obtenue en broyant du sulfate mercureux avec un peu de mercure (pour réduire le sel mercurique qui s'y trouve), humecté de la solution saturée de sulfate de cadmium préparée plus haut. Ensuite, on remplit le récipient, un peu au-dessus du tube transversal, avec la solution saturée de sulfate de cadmium et des cristaux de sulfate de cadmium. Enfin, on verse dans les deux branches, de la paraffine *p*, on les bouche chacune avec un petit bouchon de liège sur lesquels on coule du mastic golaz. On a soin qu'il reste au moins une bulle d'air *l*, dans l'une des branches sous la paraffine, pour éviter la rupture du verre sous l'influence de la dilatation du liquide. La F. É. M. de cet élément normal est $1{,}0183 + 0{,}0004\,(20 - t^0)$ Volt.

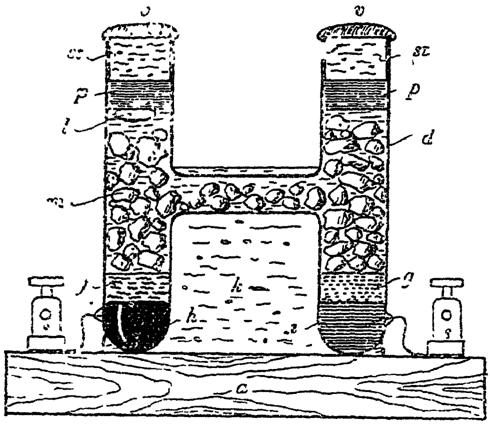


Fig. 7.

Au sujet du but de la construction particulière de l'élément normal,

ainsi que celle des électrodes normales décrites dans le paragraphe qui suit, voir page 101.

Mesure des potentiels d'électrodes

Pour repérer les niveaux potentiels, nous emploierons comme potentiel origine celui de **l'électrode normale au calomel** (*figure 8*) (v. de plus p. 101). On met dans un col droit *a* (diamètre 4 centimètres, hauteur 7 centimètres) une couche de mercure d'un demi-centimètre de haut. Puis on la recouvre ensuite d'une mince couche d'une pâte formée de calomel que l'on a broyé avec un peu de mercure, pour réduire les traces de sel mercurique qui s'y trouvent, et qu'on a humecté d'une solution de KCl-n saturée de Hg^2Cl^2. On n'en mettra pas de trop, parce qu'avec le temps, le mercure du fond se distribue facilement dans la pâte, pendant les transports, de sorte qu'il n'en reste plus assez pour pouvoir y immerger le conducteur. Le col droit est fermé par un bouchon à deux trous *k*. Dans l'un d'eux on enfonce un tube de verre soudé à un fil de platine. On verse au fond de ce tube un peu de mercure et on y introduit un fil de cuivre *z*, pour conduire le courant. On enfonce de même dans l'autre trou un tube de verre *i* lequel peut passer la branche d'un siphon électrolytique, et qu'on peut fermer par un petit bouchon, quand on n'emploie pas l'électrode.

Pour obtenir la liaison liquide entre l'électrode normale décrite ici même et une autre électrode quelconque, on emploie un **commutateur électrolytique** (ou **siphon électrolytique**), que l'on fabrique comme il suit (*fig. 9*). On bouche l'extrémité inférieure des longues branches *a* et a_1 de deux tubes en T avec des tampons bien pressés de papier-filtre. Pour cela on imbibe un bout de papier-filtre de la solution dont on doit remplir le tube en U et en le roulant dans les doigts, on en fait de petits bouchons. En-

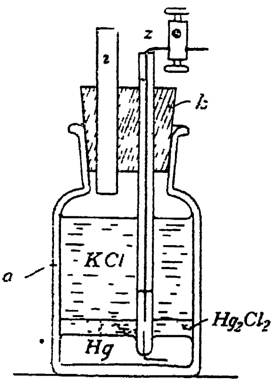


FIG. 8.

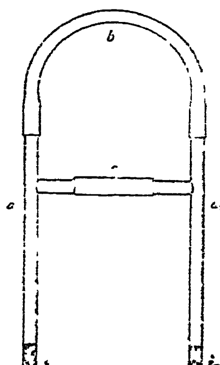


FIG. 9.

suite on appuie solidement la longue branche des tubes en T sur une table bien plane, de manière à fermer l'ouverture inférieure, et on y introduit par l'autre extrémité plusieurs petits bouchons, en les tassant soigneusement l'un après l'autre, le plus possible avec une grosse aiguille à tricoter, jusqu'à ce que la branche soit remplie sur un demi-centimètre de haut *(i, i_1)*. Puis on relie les deux tubes transversaux avec un bout de caoutchouc, et l'on remplit le tube en H ainsi obtenu, au moyen d'un entonnoir à tige capillaire, jusqu'à ce que l'électrolyte s'élève un peu au-dessus du raccord. Enfin on relie les extrémités encore ouvertes avec un long tube de caoutchouc *b*. En admettant que le papier-filtre reste bien enfoncé, ce siphon électrolytique conserve son liquide pendant une semaine : une diffusion quelconque ne peut être que négligeable et sa résistance reste faible.

Mesure des quantités de courant

Pour mesurer les quantités de courant, on se sert de *voltamètres* et de *compteurs d'ampères-heures*. — Pour fabriquer un **voltamètre à argent** on prend un bloc de bois *h* *(fig. 10)* (10 centimètres de long, 6 centimètres de large, 1 centimètre et demi d'épaisseur), dans lequel on perce deux trous (7^{mm},5 de large). Dans chacun d'eux, on met un bout de golaz, puis on y enfonce une baguette de verre *f*, *f*, de 7 millimètres d'épaisseur et de 17 centimètres de long, dont l'extrémité a été chauffée au préalable, et on les maintient verticales jusqu'au refroidissement. On perce dans une traverse en bois *b* (10 centimètres de long, 1^{cm},2 de large, 0^{cm},6 d'épaisseur) deux trous qui ont le même écartement que les tiges de verre et qui sont un peu plus larges que l'épaisseur de celles-ci. On glisse la traverse sur les tiges : elle doit pouvoir se déplacer aisément vers le haut ou vers le bas et être maintenue à une hauteur déterminée au moyen d'un élastique *e*. Dans un autre trou, percé au milieu de la traverse, on enfonce une tige d'argent fin *s* de 5 millimètres d'épaisseur, puis on la fixe au moyen d'une vis enfoncée sur le côté de la traverse. Pour amener le courant, on glisse un serre-fils sur l'extrémité supérieure qui dépasse de la tige d'argent, ou bien on visse sur le côté de la traverse une borne à bois qui sert à la fois pour amener le courant et dont la tête de vis, s'appuyant sur la tige, la maintient en place (page 12, *fig. 3 c*). Une feuille de platine *p* carrée (de 5 centimètres de côté) est collée sur le bout de bois *h*. On y pose un creuset de platine.

L'arrivée du courant se fait ici au moyen d'une borne à vis *d*.

Le creuset est rempli aux deux tiers d'une solution neutre à 10 % de nitrate d'argent, et l'on y plonge la tige d'argent jusqu'à ce que son extrémité inférieure soit à 1 centimètre du fond du creuset. On n'enfonce pas trop profondément l'anode d'argent dans le creuset de platine, car il pourrait arriver qu'un cristal d'argent bourgeonne du fond du creuset vers l'anode et provoque un court-circuit. Avant de s'en servir, il est bon aussi de dépolir un peu le creuset de platine en le frottant avec du sable fin, afin que le dépôt d'argent y adhère mieux. Pour éviter que des particules de la tige ne tombent dans le creuset, on enveloppe son extrémité immergée d'un chiffon de soie un peu lâche ou de papier-filtre. Le creuset sert de cathode; l'argent qui s'y est déposé pendant le passage du courant, est lavé à l'eau, à l'alcool, séché à 160°C et pesé. Le séchage au rouge sur une flamme nue, pourrait allier le platine à l'argent.

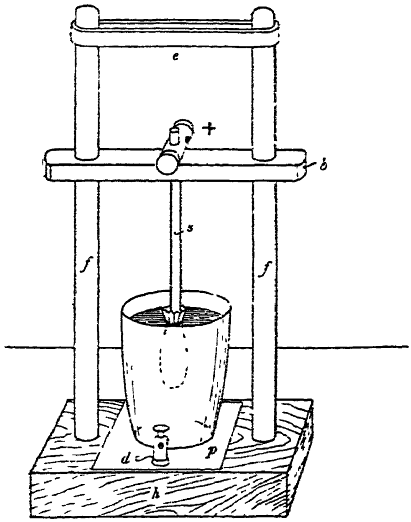


Fig. 12

Pendant le lavage, on dirige le jet de la pissette contre le bord supérieur du creuset de platine exempt d'argent, afin de ne pas détacher mécaniquement de cristaux d'argent. Par précaution, on versera la solution d'argent et les liquides de lavage sur un entonnoir en papier-filtre, qui retient les particules de métal qui ont pu être détachées et permet de les peser.

96.494 coulombs = 1 $\mathfrak{F}$ = 26,8 ampères-heures = 107 gr. 88 Ag.

Le voltamètre à argent est le voltamètre le plus précis. On ne l'emploie que pour les courants peu intenses et pour de faibles quantités de courant.

Quand on fabrique un **voltamètre à cuivre**, il est bon de ne pas prendre un vase d'accumulateur *g*, *figure 11*, trop petit, afin de pouvoir aussi utiliser l'instrument pour des courants intenses. Un vase

de 17 centimètres de haut, 13 centimètres de long et 7 de large suffira dans la plupart des cas. On découpe, dans une lame de cuivre épais (2 millimètres), deux électrodes, un peu plus petites que la largeur des côtés du vase, mais un peu plus longues que ceux-ci. On en courbe les extrémités, de manière à pouvoir les suspendre aisément sur les bords du vase *a*, *a*. Ces lames, servant d'anodes, sont enveloppées jusqu'au dessus du niveau de l'électrolyte dans du papier de parchemin, pour retenir les boues anodiques. On fixe des serre-lames z z_1 (*fig. 3 b*, p. 12) sur des pattes normales aux côtés du vase et on les relie l'une à l'autre au moyen d'un fil de cuivre *d* non isolé, qui fait le tour du vase. Un serre-fils (*fig. 3 a*, p. 12) glissé sur ce fil permet d'amener le courant.

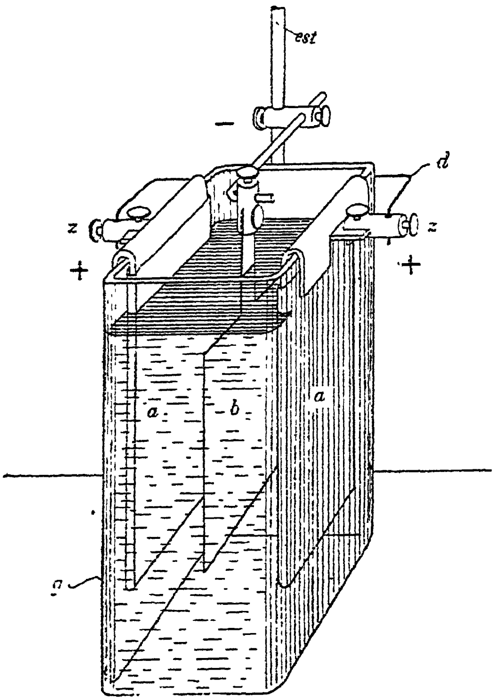


Fig. 11.

Comme électrolyte on emploie la solution suivante :

120 grammes $Cu\,SO^4, 5Aq$
50 — $H^2\,SO^4$ concentré
50 — d'alcool
} étendu à un litre avec de l'eau.

On n'ajoute de l'alcool que pour les expériences de précision.

Les lames servant d'anodes doivent plonger dans la solution sur toute leur largeur, et non pas seulement par une attache — comme la cathode *b* — car la patte serait rongée avec le temps. En effet, à l'endroit du contact air-solution, le métal passe de préférence en solution.

La cathode *b* est découpée dans une feuille de cuivre mince ($0^{mm},3$), saisie par son attache avec un serre-lame et suspendue dans la solution

parallèlement, entre les anodes, au moyen d'un support *est*. L'attache ici doit être étroite et plonger dans la solution. Car, à la surface libre du liquide, le métal se dissout d'une manière purement chimique, et par conséquent cette région de contact air-solution doit être rendue aussi petite que possible.

On peut aussi fermer le vase par un couvercle de bois pas trop mince, reposant bien sur les bords. On introduit alors l'attache de la cathode dans une fente, au milieu du couvercle et on la maintient facilement de l'extérieur dans la position voulue, en y vissant un serre-lame (v. page 12, *fig. 3 b*).

On choisit les dimensions de la cathode d'après l'intensité du courant, de manière que la densité du courant oscille entre les valeurs 0,02 à 0.01 ampère cm^2. Si l'on ne se tient pas dans ces limites, le cuivre ne se déposera pas sous une forme adhérente pour des densités cathodiques plus élevées, tandis que pour les densités inférieures, le courant total ne peut suffire à réduire le sel cuivrique (l'ion cuprique) en cuivre ; ou plutôt il y a alors une quantité non négligeable d ions cuivriques réduits en ions cuivreux et l'on trouve par conséquent trop peu de cuivre.

Le métal déposé par le courant adhère si fortement à la cathode du voltamètre à cuivre, qu'on peut après l'avoir lavée à l'eau l'essuyer avec un linge et la peser. Pour obtenir cette adhérence il est bon d'agiter l électrolyte pendant le passage du courant, ce qui se fait très facilement, au moyen d'un agitateur de *Mylius-Fromm*. (V. page 45.)

96.494 coulombs = 1 $\mathcal{F}$ = 26,8 ampères-heures = 31 gr. 785 Cu.

Les **voltamètres à gaz** ne sont employés dans nos manipulations que dans un but tout à fait déterminé, à savoir pour comparer les volumes de gaz dégagés dans un temps donné et éventuellement leur composition, avec ceux dégagés pendant le même temps, d'un bac d'électrolyse.

Ils sont utilisés sous deux formes, suivant que l'on désire recueillir le mélange d'hydrogène et d'oxygène, le gaz tonnant, ou seulement l'un de ces gaz.

La *figure 12* représente un **voltamètre à gaz tonnant.** Un vase de pile *g* un peu large (de 400 à 500 centimètres cubes) est fermé par un bouchon de caoutchouc *k* à trois trous. Dans les deux trous qui se trouvent sur un diamètre, on introduit les attaches cimentées

page 15) dans des tubes de verre de deux feuilles de nickel *b*, *b*, dont l'une sert d'anode et l'autre de cathode, dans le troisième le tube de dégagement *i*. On remplit l'appareil avec une lessive de soude à 15 %, exempte de chlorures, dont le niveau doit dépasser celui des tubes de verre. A l'usage, le volume de la solution du voltamètre diminue par suite de la décomposition de l'eau et l'on doit veiller, en le remplissant d'eau, que le gaz tonnant ne puisse disposer de l'espace qui s'étend sur les lames ; car il peut arriver que le gaz fasse explosion, probablement sous l'action catalytique du nickel.

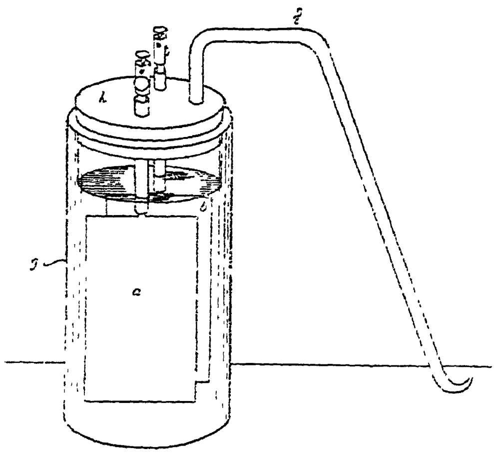


Fig. 12.

Quand on remplit l'appareil d'une lessive fraiche, il se forme régulièrement des mousses abondantes, qui font déborder le liquide dans le tube de dégagement. Comme dans ce cas le volume correspondant des gaz dégagés est plus petit, il est bon, avant d'utiliser pour les mesures un voltamètre fraichement rempli, d'y faire passer le courant un petit moment, jusqu'à ce que l'écume soit tombée.

Pour des mesures plus précises on recommande d'employer des lames de platine au lieu de lames de nickel. La lessive peut rester continuellement dans le vase.

La *figure 13* représente un **voltamètre à hydrogène ou à oxygène.** Dans un vase de pile *g*, on place un vase poreux de *Pukall d*, qui est fermé par un bouchon *k* en caoutchouc plat à deux trous. Par l'un des trous on introduit de nouveau le conducteur de l'électrode *a* cimenté dans un tube de verre (sur le dessin le tube de verre n'est pas représenté) et par l'autre le tube de dégagement *i*. L'électrode *a*, destinée à la cellule interne, consiste en une lame de nickel cylindrique, munie d'une patte. Une électrode analogue *b*, seulement un peu plus grande, entoure le poreux. On emploie ici, aussi comme électrolyte, une lessive de soude à 15 %. L'électrode interne sert d'anode quand l'appareil

est employé comme voltamètre à oxygène. Quand il sert de voltamètre à hydrogène, l électrode interne est la cathode Quand on n'utilise pas l'appareil, on retire les solutions des vases et on les remplace par de l eau.

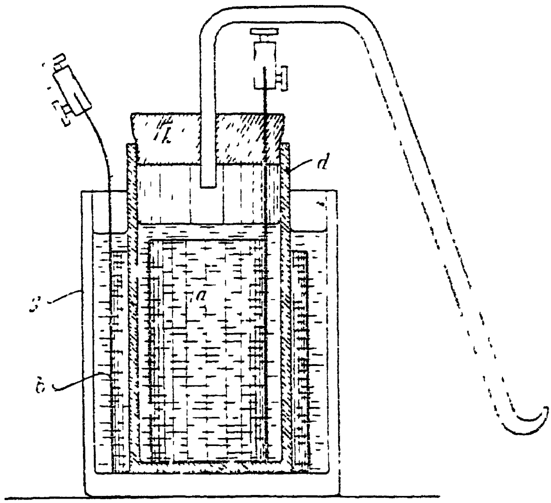


Fig. 13

Éprouvettes à gaz

Les voltamètres à gaz précédemment décrits, sont très employés, dans l'étude des phénomènes de réduction et d'oxydation électrolytiques, par la méthode qui consiste à comparer les volumes des gaz simultanément dégagés dans la cellule d'électrolyse et dans un voltamètre à gaz, montés en série, dans le même circuit Pour cela, on amène simultanément les deux tubes de dégagement qui en partent, chacun sous une éprouvette remplie d eau Puis après avoir recueilli une quantité suffisante de gaz, on les enlève en même temps (pages 191 et 2).

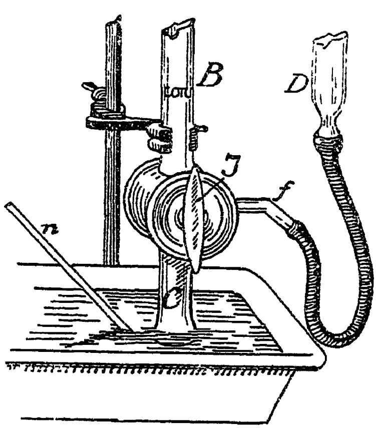


Fig 13 *a*.

Pour pouvoir comparer les gaz, il faut mesurer leurs volumes sous la même pression, ce qui peut se faire en faisant passer les gaz dans une burette de Hempel, où on les amène à la pression atmosphérique.

On peut s épargner cette manœuvre et par conséquent simplifier et accélérer beaucoup l'analyse, lorsqu'on emploie des éprouvettes spéciales, comme celle dont on a dessiné une section *figure 13 a.* Ce sont des éprouvettes B de 100 centimètres cubes, divisées en 1 10 de centimètre cube. L'extrémité supérieure non dessinée se rétrécit pour devenir

capillaire et est fermée par un robinet de verre *i*. Entre les parties supérieure B et inférieure C se trouve un gros robinet de verre J dont la clé est traversée par un canal non rétréci, visible dans la *figure 13 b.* Un petit tube latéral *f*, soudé au boisseau, est relié au tube de niveau D par un caoutchouc à raccord. L'éprouvette est maintenue au moyen d'une pince au-dessus d'un cristallisoir, de manière que sa partie inférieure C plonge dans l'eau.

Les gaz sont recueillis de la manière habituelle, en introduisant le tube de dégagement sous l'éprouvette. Par rotation du robinet J dans

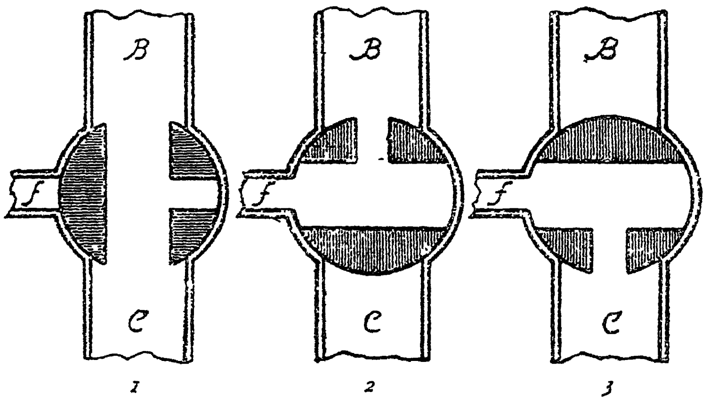


FIG. 13 *b*.

les positions 1, 2 et 3 de la *figure 13 b*, on peut effectuer les manœuvres suivantes :

a) Remplir d'eau l'éprouvette : Mettre J dans la position 2. Ouvrir *i*. Verser de l'eau dans D. Soulever D jusqu'à complet remplissage de B et fermer *i*.

b) Prise de gaz : J dans la position 1 *(i* fermé).

c) Ramener le volume du gaz à la pression atmosphérique : Mettre J dans la position 2 *(i* fermé). Amener les niveaux de l'eau dans B et D dans le même plan horizontal, en manœuvrant D.

Si l'on doit analyser le gaz, on le fait passer dans une pipette d'absorption de Hempel, communiquant directement avec *i* et on le ramène ensuite dans B.

d) Remplir d'eau le tube de niveau D : Mettre J en position 3 et siphonner l'eau en abaissant D.

Si l'on a besoin de deux éprouvettes, comme dans l'étude des phénomènes électrochimiques, on peut se servir d'un seul tube de niveau. On relie les deux ajutages *j* entre eux, et avec le tube de niveau D (p. 191), au moyen d'un tube en T et de raccords en caoutchouc.

Pour les expériences de longue durée et pour celles qui exigent des intensités de 10 ampères et plus, le voltamètre à cuivre devient très incommode, à cause de la quantité considérable de cuivre qu'il nécessite et de ses grandes dimensions. Il est préférable alors d'employer un compteur électromagnétique ou électrolytique.

Compteurs d'ampères-heures

Les instruments commerciaux *électromagnétiques* ne conviennent certainement pas, en général, pour les desiderata du laboratoire. Mais les firmes, par exemple *Keiser et Schmidt*, Berlin, en fabriquent qui répondent à tous les désirs. Avec un compteur de 2 à 20 ampères et de 20 à 200 ampères, on satisfait à tous les cas, au moins en ce qui concerne nos manipulations.

On recommande instamment de contrôler la précision des indications du compteur, parce qu'elles sont très souvent erronées, surtout pour les petites intensités. On y

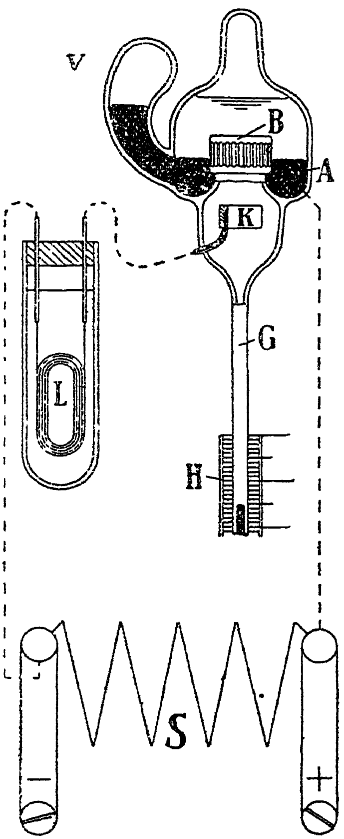


FIG. 14.

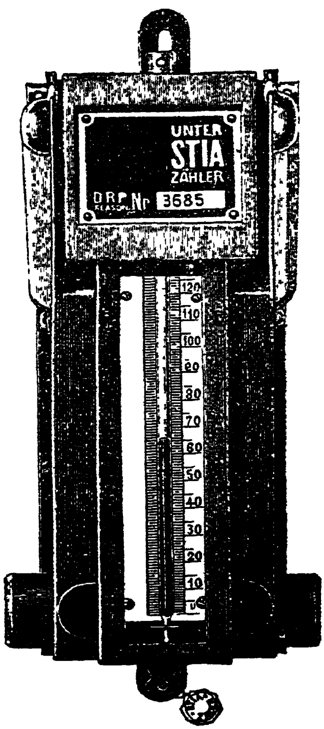


FIG. 14 *a*.

arrive le plus facilement en intercalant le compteur dans le circuit d'un ampèremètre de précision et d'un rhéostat ; puis on mesure exactement le temps pendant lequel on fait passer une intensité rigoureusement constante. On peut faire une manipulation d'un tel étalonnage, pour habituer les étudiants à vérifier au préalable les instruments qui ne sont pas expressément désignés comme étant des instruments de précision.

Le compteur Stia, perfectionné par *Hatfield* et mis en vente par la *firme Schott et Cie* est un excellent *compteur électrolytique*, qui convient pour toutes les intensités, au laboratoire comme dans l'industrie. Son principe repose sur la mesure du volume de mercure déposé électrolytiquement par le courant. Il est disposé comme il suit (*fig. 14* et *14 a*) :

Le courant à mesurer se dérive en partie à travers la résistance métallique S, en partie à travers le vase d'électrolyse V en série avec la résistance métallique L. Le vase d'électrolyse est en verre. Dans une rigole A se trouve du mercure servant d'anode, qu'un rebord à jours B empêche de tomber dans G sous l'influence d'un choc. La cathode K est en iridium et le reste du récipient est rempli d'une solution concentrée d'iodure double de potassium et de mercure servant d'électrolyte.

Pendant le passage du courant, le mercure dissous à l'anode à l'état bivalent, se dépose sur la cathode avec la même valence et, comme il n'adhère pas à l'iridium, il tombe en pluie fine dans le tube G régulièrement cylindrique, dans lequel on peut mesurer son volume, au moyen d'une échelle H. Comme nous l'avons mentionné plus haut, une partie seulement i_1 du courant à mesurer traverse la cellule, et l'autre i_2 S. Si W est la résistance de la cellule, L celle de la résistance additionnelle, le courant à mesurer $J = i_1 - i_2$ est alors :

$$J = i_1 \left(\frac{W + L + S}{S}\right)$$

Par suite, le mercure qui se rassemble dans G ne correspond qu'à la fraction de l'intensité $i_1 . J$. Dans l'étalonnage de l'échelle en ampères-heures on tiendra compte de cette relation, de manière qu'on puisse déduire immédiatement la quantité de courant totale de la lecture de la position du mercure. Cela n'est possible que si le rapport $\frac{W + L + S}{S}$

reste constant pendant qu'on se sert du compteur. Cette condition est réalisée si la résistance additionnelle L agit en sens contraire de celle de la cellule qui s'échauffe. Mais la résistance d'un électrolyte diminue quand celle d'un fil croît. Comme la variation de celle-ci avec la température peut influer dans des limites quelconques, on peut, en choisissant convenablement le métal de L, réaliser la constance L — W, qui est obtenue lorsque sa résistance, sous l'influence du passage d'un courant donné, croît de la quantité même dont diminue celle de l'électrolyte.

Le dispositif décrit donne une exactitude de ± 2 % qui, est constante pour une intensité quelconque, jusqu'à sa limite de puissance. Le type de 25 ampères au maximum, dont l'échelle donne les ampères-heures et permet d'estimer l'ampère, est celui qui convient le mieux pour la plupart des expériences électrochimiques indiquées par la suite

Le nouveau modèle peut s'employer avec un shunt quelconque, ce qui permet de l'utiliser pour des intensités les plus diverses De plus, le tube étant plus soigneusement calibré, la précision de ses indications est meilleure, l'exactitude est de 1 % [1]

Lorsque, après un emploi de longue durée, le mercure finit par remplir le tube de l'échelle, on peut, en renversant l'appareil, le remettre dans V.

D'ailleurs, on n'intercalera pas obligatoirement dans le circuit des voltamètres à cuivre ou des compteurs pour toutes les manipulations, mais seulement dans les expériences de longue durée, où l'on ne peut pas maintenir l'intensité du courant rigoureusement constante. Au contraire, lorsque ceci est possible, il suffit souvent, pour déterminer la quantité de courant écoulé, de faire le produit de l'intensité par le temps. Mais il est alors absolument indispensable — si l'on n'utilise pas un ampèremètre de précision — de mettre en série, avec l'ampèremètre à employer, un rhéostat tel, qu'on puisse exactement régler l'intensité du courant à la valeur nécessaire pour l'expérience et de faire une marque correspondant à l'intensité exacte sur l'instrument à utiliser, lorsqu'on ne veut pas assigner à l'étudiant l'ampèremètre qu'il a lui-même étalonné auparavant, avec le voltamètre à cuivre, pour différentes intensités de courant.

---

(1) Addition du T. *Zeit. fur. Elektr*, t. 27, p. 475, 1921.

Néanmoins, dans les croquis de montages où nous indiquons un voltamètre ou un compteur, le professeur peut décider dans quel cas on peut supprimer ces instruments.

Instrument de zéro

Nous emploierons exclusivement comme instrument de zéro, pour les mesures précises de F. É. M., d'après la méthode d'opposition de *Poggendorf* la forme *(fig. 15)* **d'électromètre capillaire de Lippmann** qu'a donnée Wi. Ostwald. C'est la forme très pratique en verre que R. Luther a donné à l'électromètre capillaire. Il ne se distingue de la première forme que parce qu'il est complètement clos. On le remplit incomplètement d'acide sulfurique à 10 % et de mercure. Ce dernier peut être partagé entre les deux côtés, au moyen du tube transversal supérieur, de manière que le niveau du mercure dans le capillaire se trouve à peu près au milieu de la portion de capillaire utilisée dans les mesures. Si l'index ne présente plus la mobilité nécessaire, cela provient le plus souvent d'une polarisation anodique trop forte, qui a produit un bouchon de sulfate mercureux. On remet aisément et rapidement l'appareil en état, en agitant et réglant à nouveau l'instrument. On met l'électromètre en circuit, au moyen des fils de platine qui y sont soudés et de serre-fils. Suivant la direction du courant, le ménisque du mercure monte ou descend dans le capillaire. Les déviations sont observées au moyen d'une petite lunette *f* à oculaire à micromètre, glissant dans une

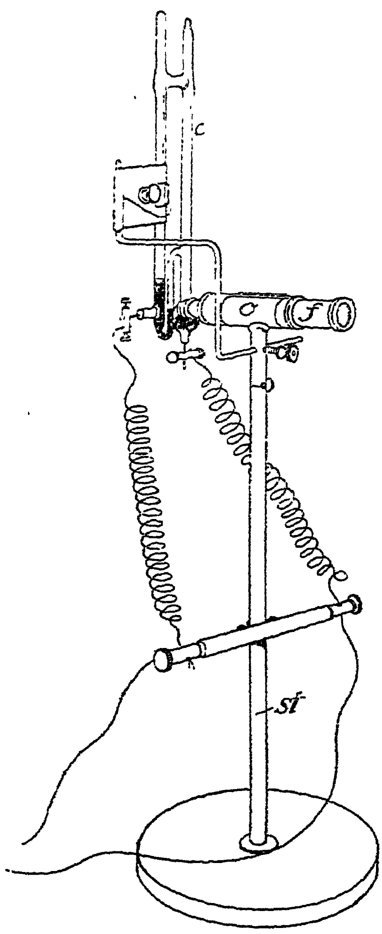


FIG. 15.

douille de métal *o* garnie de velours. La lunette et l'électromètre sont maintenus dans la position convenable, au moyen d'un support *st*. Si l'on ne peut pas mettre la lunette directement en face d'une source lumineuse, on éclaire le capillaire le plus facilement à l'aide d'une petite lampe de 2 volts, alimentée par un accumulateur.

*On se trouvera bien, lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil de le polariser légèrement au moyen d'un élément de f. é. m. inférieure à 1 volt, qui ne peut pas produire d'électrolyse continue, mais qui permet au ménisque de se recouvrir d'une mince couche d'hydrogène le préservant de l'oxydation. Le mercure se déprimant alors dans le capillaire, le verre reste toujours propre dans le champ du microscope. Comme élément, on peut employer une pile Baille-Féry, qu'on fabrique dans un col droit de 150 centimètres cubes environ, dont le bouchon porte comme électrode, un crayon de zinc (pôle —). et un tube en verre recourbé, comme l'indique la *figure* 15 *a*, rempli de $PbCl^2$ et au centre duquel se trouve un fil de plomb (pôle +). L'électrolyte est une solution de $ZnCl^2$ à 17 gr. 2 par litre (densité = 1,157). Des bornes sont fixées aux électrodes : la f é m. de l'élément est 0,5 volt. Quand on ne se sert pas de l'électromètre, on réunit le mercure du capillaire au zinc de la pile et celui du petit ballon au plomb du Féry. L'électromètre doit être court-circuité quelques instants avant de s'en servir.

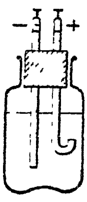


Fig. 15 *a*

---

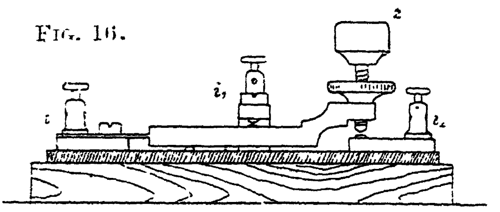
* Alinéa ajouté par le traducteur.

Remplissage d'un électromètre (N. du Tr.). — On commence d'abord par nettoyer le tube à l'acide nitrique chaud ; puis on le rince soigneusement a l'eau distillée, et enfin on le sèche en le chauffant légèrement tandis que par l'une des branches on aspire lentement à la trompe de l'air filtré sur de la ouate (afin de ne pas introduire de poussières dans le capillaire)

On prépare si c'est nécessaire un peu de mercure redistillé. En effet le mercure doit être soigneusement purifié pour que l'appareil fonctionne bien. Les métaux communs sont éliminés par un lavage avec une solution de $Hg^2 (NO^3)^2$ à 5 °/₀ acidulée avec un peu de HNO^3. L'opération se fait commodément avec l'appareil de la *figure* 15 b. AB est un tube de 1 mètre de long et de 15 millimètres de diamètre. La branche CD du capillaire (diamètre 1 à 2 millimètres environ) doit être assez haute pour que l'appareil ne se vide pas lorsqu'on cesse de l'alimenter de mercure par E, et que le niveau H du mercure ne se trouve qu'à quelques centimètres au-dessus du rétrécissement B (pas au-dessous, la décantation serait mauvaise, le mercure entraînerait de la solution et des sels basiques jaunes ; l'appareil pouvant même se vider complètement — pas trop au-dessus, la longueur du tube serait mal utilisée). La pointe étirée et coudée de l'entonnoir

A l'électromètre est encore annexé un **manipulateur** (*fig. 16*), dont les bornes i et i_1, reliées par des fils courts avec celles du support de l'électromètre, permettent de court-circuiter les deux masses de mercure. En pressant sur la tête z, le court-circuit cesse, i est relié avec i_2 et l'électromètre est intercalé dans le circuit d'opposition.

FIG. 16.



E est extrêmement effilée, de manière que le mercure tombe en pluie fine, en gouttelettes imperceptibles dans la solution. On recueille le mercure pur dans la fiole F, et on le fait couler par le col de cygne G pour éviter d'entraîner la pellicule formée de traces d'oxyde qui a pu se produire après quelque temps.

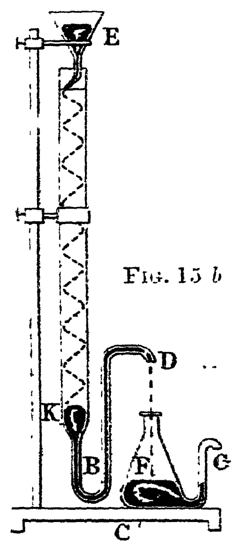


FIG. 15 *b*

Pour éliminer les métaux nobles, ce mercure est redistillé dans le vide (trompe à eau) à l'aide d'un simple appareil formé de deux ballons à distiller, la tubulure de l'alambic s'engageant dans le col de l'autre ballon servant de refrigérant. On fait rentrer du gaz (CO, H^2, ou N^2) pur et sec, par un capillaire, pour régulariser l'ébullition.

On introduit ensuite du mercure dans les deux branches de l'appareil, une grosse goutte seulement dans le petit ballon et une quantité suffisante dans la branche du capillaire pour que le niveau du ménisque y arrive environ au milieu. On verse alors la solution préalablement bouillie de H^2SO^4 (10 % en un volume — ou mieux 1 volume d'acide pour 6 volumes d'eau distillée, pour se rapprocher du maximum de conductibilite des solutions de H^2SO^4), en inclinant l'appareil pour assurer le contact du mercure du capillaire avec l'électrolyte.

On fait ensuite le vide à la trompe dans tout l'appareil et l'on scelle les extrémités des tubes à la lampe.

Si l'on ne possède pas la forme de Luther, mais l'électromètre simple, sans électrodes soudées, on procède de la façon suivante : Le remplissage s'effectue exactement de la même manière que précédemment. Dans le mercure de la branche du capillaire on introduira un fil de platine fin servant d'électrode. Dans le mercure du petit ballon, une électrode constituée par un bout de fil de platine d'un demi-centimètre de long et 1/10 de millimètre de diamètre soudé à un tube de verre étroit contenant du mercure (v. *fig.* 5, p. 14). Le platine doit être recouvert complètement par la goutte de mercure du petit ballon. Les connexions entre les électrodes et les bornes du support se font avec du fil de cuivre de 2/10 de millimètre isolé sous soie.

Dans les modèles courants, les capillaires ont un diamètre de 5/10 de millimètre. Les capillaires du modèle original de Lippmann, d'ailleurs beaucoup plus sensible, ont un diamètre de 1/100 de millimètre. Les sections elliptiques des capillaires sont préférables aux sections circulaires.

On trouvera aux expériences où on l'emploie des indications précises sur le maniement de l'électromètre capillaire. On l'utilise comme instrument de zéro, de préférence à un galvanomètre pour les exercices pratiques, où l'on doit faire aussi des essais chimiques. Abstraction faite de son prix très modique, il est beaucoup moins sensible à l'atmosphère du laboratoire ainsi qu'aux chocs, et exige beaucoup moins de place. La sensibilité du type (1) décrit ici est tout à fait suffisante pour nos expériences.

Régulation du courant

Pour régler le courant à une intensité déterminée, lorsqu'on ne peut pas y arriver comme dans les fusions (p. 10), par le transformateur ou par la dynamo, on emploie des rhéostats. Pour toute une série de manipulations, il suffit d'une résistance, que l'on fabrique soi-même de la manière suivante : On prépare avec des lames de bois de 40 centimètres de long environ, un cadre rectangulaire, qu'on pose sur le plus grand côté. Vers les extrémités, on fait des trous dans les deux montants, dans lesquels on enfonce et on colle deux grosses tiges de verre d'un centimètre de diamètre. Ensuite, on fabrique une longue bande de ruolz d'un centimètre de large, en soudant des bandes séparées. On cloue l'une de ces extrémités à l'un des montants, puis on l'entoure autour des tiges de verre, en montant et en descendant. L'autre bout est de même cloué sur l'autre montant. Pour mettre en circuit cette résistance en partie ou en totalité, on en prend la longueur voulue entre des serre-lames glissant sur la bande. — Les résistances, comme celles que fabrique aussi la firme *Koch et Sterzel*, de Dresde, pour les courants intenses, reposent sur le même principe et ne diffèrent de celle qu'on vient de décrire que par une résistance additionnelle constante, qu'on peut intercaler à

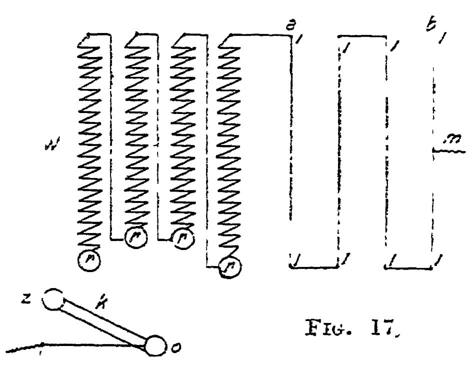


FIG. 17.

(1) La sensibilité des meilleurs Lippmann est de $1/10^{4}$ volts avec un microscope grossissant de 50-100 fois et l'instrument a l'avantage de n'exiger qu'une faible intensité, ce qui évite ainsi la polarisation des électrodes dont on mesure le potentiel. *(N. du T.)*

volonté, au moyen d'une manette, et qui s'ajoute au fil de résistance variable au moyen d'un serre-fils. Le dessin schématique *(fig. 17)* en explique le principe.

Le fil *a b*, sur lequel les serre-fils peuvent glisser, est fixé à plusieurs pointes *i*, *i*. Les résistances additionnelles W (on n'en a dessiné ici que quatre) sont des spirales de fils tendues verticalement entre deux points et terminées chacune en bas par un plot en laiton *r*. On aperçoit dans le dessin le montage en série des résistances. Le courant arrive par la borne fixe *v* à la manette tournante *k*. Celle-ci entre en contact avec les plots *r* par l'intermédiaire d'un ressort, lorsqu'on la tourne à droite. Suivant la rotation, on peut mettre dans le circuit fermé en *m*, une longueur plus ou moins grande de la résistance additionnelle. Les plots *r* sont plus rapprochés les uns des autres que ne l'indique le dessin, de manière que le courant ne se trouve pas interrompu et que lorsque la manette quitte un plot *r* pour passer au suivant, elle touche les deux plots à la fois. Le fil *a b* se trouve sur le derrière du chevalet, les résistances additionnelles sont fixées sur le devant. On les a dessiné ici à côté l'une de l'autre, pour plus de clarté.

Parmi les résistances commerciales, on recommande les **rhéostats à curseur** (1), pour la plupart des électrolyses utilisant des intensités inférieures à 20 ampères. La résistance en ohms est indiquée sur l'appareil, ainsi que les intensités (en ampères) qu'il peut supporter en surcharge et en marche normale (tout au moins ces caractéristiques devraient toujours être indiquées). Si l'on doit employer x ampères dans une expérience et si le voltage de la source est e volts, on prend un rhéostat admettant une charge normale d'au moins x ampères et d'au moins $e.x$ ohms de résistance. Il ne pourra pas se produire de surcharge, si l'on prend pour règle absolue de placer d'abord le curseur de manière qu'on ait la totalité de la résistance dans le circuit, et ensuite seulement de diminuer la résistance jusqu'à ce qu'on ait l'intensité désirée. Car, même si la cuve d'électrolyse avait une résistance intérieure nulle, on ne pourrait pas dépasser la charge maxima. Si l'on connaît la force contre-électromotrice e_1 de la cuve d'électrolyse, il suffit de prendre une résistance au plus égale à $\frac{e - e_1}{x}$ ohms.

(1) Les Établissements Fontaine à Paris vendent ce genre de résistances. (N. du T.)

On choisit les types d'après les montages possibles. En employant la tension d'électrolyse généralement admise de 12 à 14 volts, on se tire

([1]) Si l'on veut qu'un rhéostat ait une efficacité à peu près constante dans toute son étendue, il faut que la résistivité soit variable tout le long du fil. Si par exemple l'Institut possède un secteur à 20 volts, l'intensité qui circule dans la cellule est une fonction hyperbolique $i = \frac{20}{r}$ de la résistance, et par conséquent de la longueur l du fil $i = \frac{20}{\lambda l}$, si celui-ci, de section uniforme, est bobiné régulièrement. Il en résulte que les premiers ohms de fil produiront beaucoup d'effet et qu'ensuite le rhéostat n'agira pour ainsi dire plus. Il faut donc que le rhéostat soit bobiné proportionnellement à la conductance $\frac{1}{r}$.

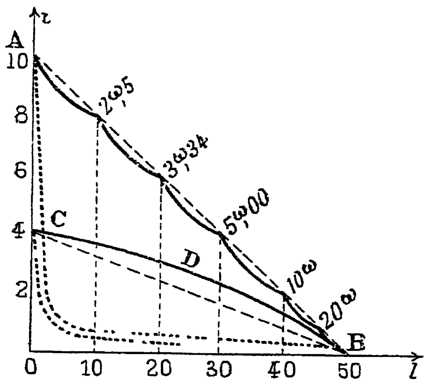


FIG. 17 *a*

Supposons que le secteur à courant continu ait un voltage de 20 volts et qu'on désire construire un rhéostat à curseur, permettant de faire passer 10 à 0 ampère dans un appareil de 2 ohms de résistance. On divisera la longueur du rhéostat en 6 sections, 4 de 10 centimètres, 2 de 5 centimètres et l'on entourera chacune des sections, du fil de résistance de plus en plus grande, de manière que la variation d'intensité soit rigoureusement proportionnelle à la longueur aux extrémités des sections. Si l'on enroule 198 ohms au total sur le rhéostat, on trouve comme résistances :

0 centimètre.		rhéostat + 2 ohms *ext.*		$i = 10$
10 centimètres.		0,5 ohms		8
20	—	1,34	—	6
30	—	3,	—	4
40	—	8,	—	2
45	—	18	—	1
50	—	198.	—	0.1

Sur le dessin on a figuré en traits pleins la variation réelle de résistance. L'écart à la droite théorique est faible. La courbe C D B représente l'effet d'un tel rhéostat avec une résistance extérieure de 5 ohms. L'écart à la droite théorique est plus grand que dans le premier cas, mais l'utilisation de la longueur est bien meilleure que si les 198 ohms avaient été enroulés uniformément (en admettant que ce fut possible), comme en témoignent les deux hyperboles $i = \frac{e}{\lambda l}$. Dans ce dernier cas les quatre cinquièmes de la résistance n'agissent pour ainsi dire pas.

Bien entendu, on choisit des fils ayant une section convenable pour supporter les intensités correspondantes. On trouve maintenant dans le commerce des résistances à curseur ainsi bobinées. Elles ont un domaine d'emploi beaucoup plus étendu.

(1) Addition du Traducteur.

d'affaire pour les intensités inférieures à 20 ampères avec les résistances suivantes :

Charge maxima en ampères.	Résistance en ohms.	
—	—	
0.5	100	
2.0	30	
5.0	14	
10.0	6	avec refroidissement à eau.
20.0	4	

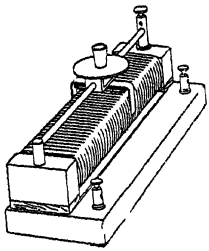


Fig. 18.

La *figure 18* représente une résistance simple de la firme *Fritz Kohler*, de Leipzig. Pour les fortes intensités, ces appareils ne seraient pas maniables, par suite du gros diamètre nécessaire pour la résistance du fil et à cause de la grande longueur du socle, c'est pourquoi on emploie alors des résistances à refroidissement à eau, qui peuvent absorber, sans en souffrir, quatre ou cinq fois plus d'énergie. Celles qui tiennent le moins de place ont leur axe de bobinage vertical. Elles sont livrées par *Gebr. Ruhstrat*, constructeur à Göttingen *(fig. 19)*. Tous les rhéostats doi-

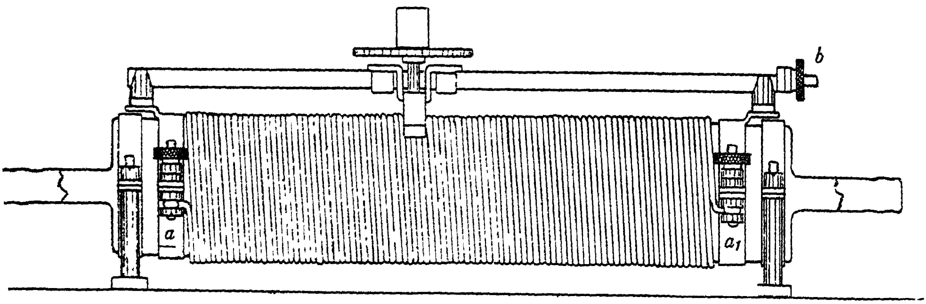


Fig. 19

vent être disposés, comme l'indique la *figure 19*, de manière qu'on puisse, au moyen des deux bornes a, a_1, mettre en circuit la totalité de la résistance et à l'aide de la troisième b reliée au curseur, une fraction seulement de celle-ci.

Elles conviennent alors aussi pour toutes les manipulations, chez lesquelles on doit dériver une fraction d'une F. É. M. donnée (résistance potentiométrique).

Mesures de conductibilité

Pour déterminer les conductibilités, on a besoin d'une *série* de **résistances de précision.** Dans tous les cas, une boîte de 11 110 ohms est tout à fait suffisante. On y intercale l'une des résistances

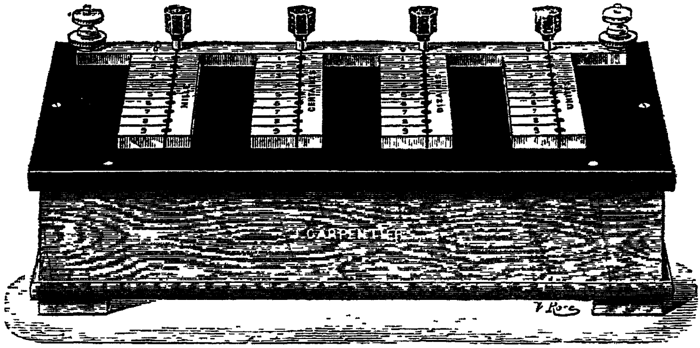


FIG. 20

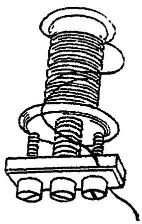
en retirant les fiches. Au moyen de vis spéciales, on doit pouvoir se brancher sur les groupes de résistances séparés. La *figure 20* représente une de ces boîtes de résistance de 9999 ohms seulement.

Pour les mesures de force électromotrice, par la méthode d'opposition, on a besoin de quelques **boîtes à décades d'Ostwald.** Elles se composent, comme l'indique la *figure 21*, d'une plaque d'ébonite *b* (de 11 centimètres de large, et 27 centimètres de long) sur laquelle on visse 21 tiges de laiton (4^{cm},5 de long et 4 millimètres d'épaisseur) de manière qu'elles dépassent en haut d'environ 2 centimètres et vers le bas d'environ 2^{cm},5. Sur la partie inférieure de chaque pointe — exception faite de la pointe marquée zéro — on glisse un tube de verre *r* sur lequel on enroule un fil de constantan isolé de résistance exactement mesurée. Quelques-unes des bobines sont visibles dans la figure, à travers une section de la boîte. Les fiches numérotées de 1 à 100 portent chacune une résistance de 10 ohms, celles de 100 à 900 une résistance de 100 ohms.

Le fil de résistance part toujours de la tige sur laquelle est fixée la bobine et son extrémité est attachée à la fiche voisine (voir en outre plus bas). Cela se voit mieux sur le dessin. Les deux fiches marquées zéro, qui ne portent pas, comme on l'a dit, de bobines, sont connectées

par une grosse lame de laiton, sur la planche d'ébonite. La résistance en ohms qui existe entre ces origines et les autres fiches est marquée sur le dessin contre la pointe pour plus de clarté, tandis, qu'en réalité, ces nombres sont inscrits sur la planche, à côté de la pointe.

Lorsqu'on a muni la planche de toutes ses bobines, on la retourne et on la visse sur une boîte en bois *k*. On peut alors enfoncer sur les pointes des douilles *s* passant à frottement doux et munies de bornes. En outre les lames numérotées 100 et 900 à droite, formant fiches extrêmes, sont réunies par des plaques de laiton à deux bornes, qui permettent de fermer l'élément galvanique sur la résistance totale de 1.000 ohms de la boîte.



a

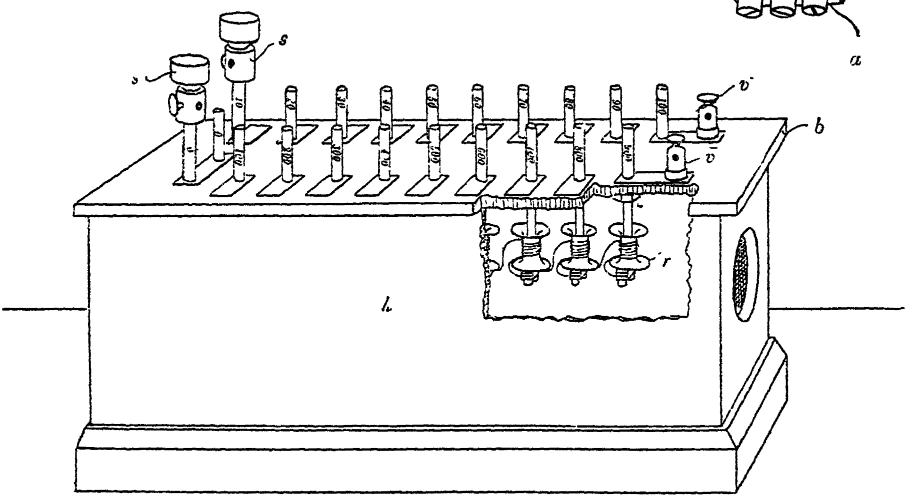


Fig. 21.

On peut, par exemple, se procurer les fiches, douilles et bobines, chez *Fritz Kohler*, constructeur à Leipzig. On peut faire bobiner et étalonner (1) les résistances par un préparateur. On utilise alors comme résistances-types des étalons de 10 ohms et de 100 ohms, vérifiés par la Physikalisch-Technischen Reichanstalt.

Il est très pratique de demander des boîtes dont les fiches soient munies, à la partie inférieure, de deux lames de laiton vissées ensemble (2)

(1) V. Ostwald et Luther, *Mesures physico-chimiques*, page 393 de l'édition française.
(2) V. *fig. 21 a.*

qui servent, d'une part, à soutenir les bobines de verre et de l'autre à fixer les extrémités des fils des résistances, ce qui dispense alors de les souder. En outre, il est bon, pour des raisons pédagogiques, que le fond de la boîte soit muni d'un tiroir, afin que l'étudiant puisse étudier la disposition de la boîte ; car on admet que les bobines ne se déroulent pas d'elles-mêmes avec le temps.

Pour déterminer la conductibilité, on emploie, en outre, les appareils suivants : **Un fil de mesure.** On entend par là un fil solide, de 0mm,1 à 0mm,17 de platine iridié, tendu sur une lame de bois de 110 à 120 centimètres de long et de 6 à 8 millimètres de large, munie d'une règle de 1 mètre divisée en millimètres. Aux deux extrémités de l'échelle exactement, le fil est relié à des bornes, tandis qu'un curseur peut glisser sur le fil. Quand on ne veut pas acheter un pont tout fait chez *Fritz Kohler*, à Leipzig par exemple, on peut en fabriquer un d'après les indications qu'on trouvera dans *Ostwald et Luther*, « Mesures physico-chimiques » (1).

Comme **bobine d'induction** il suffit d'une petite bobine de Rumkorff avec un petit nombre de tours de fil, qu'on peut se procurer pour quelques marks dans n'importe quel magasin d'électricité.

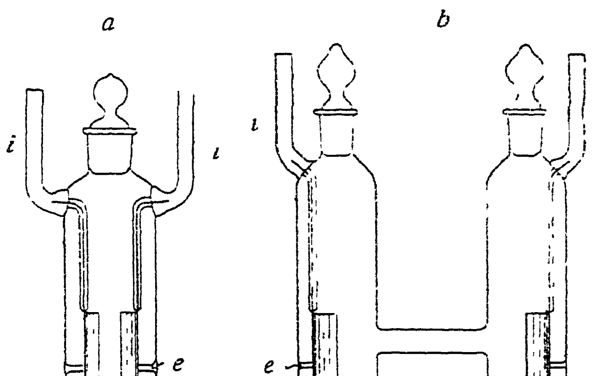


FIG. 22

Comme instrument de zéro, on emploie un **téléphone de Bell** comme ceux qu'on trouve dans les postes d'appartement.

On doit avoir deux formes différentes de **vase à conductibilité,** l'un pour les liquides mauvais conducteurs, *figure 22 a*, l'autre pour les électrolytes bons conducteurs, *figure 22 b*.

On peut évidemment employer toute autre forme de vase que celles dessinées ici, mais dans tous les cas les électrodes de platine qu'ils

(1) V. p. 93 de l'édition française, Ostwald-Luther, « Mesures physico-chimiques ».

contiennent doivent être bien platinées (voir p. 15). Les tubes de verre soudés i, i_1, préalablement remplis de mercure, servent à conduire le courant aux électrodes, qui sont maintenues dans leur position au moyen de petits tubes de verre e, e soudés aux parois du vase.

On met les vases dans un **thermostat** lorsque l'électrolyte doit être maintenu pendant longtemps à température constante. Le thermostat se compose d'un récipient de 15 litres environ, en tôle émaillée g, protégé du rayonnement par une couverture de feutre f, et monté sur un trépied en fer st. Les quatre cinquièmes de la cuve environ sont remplis d'eau.

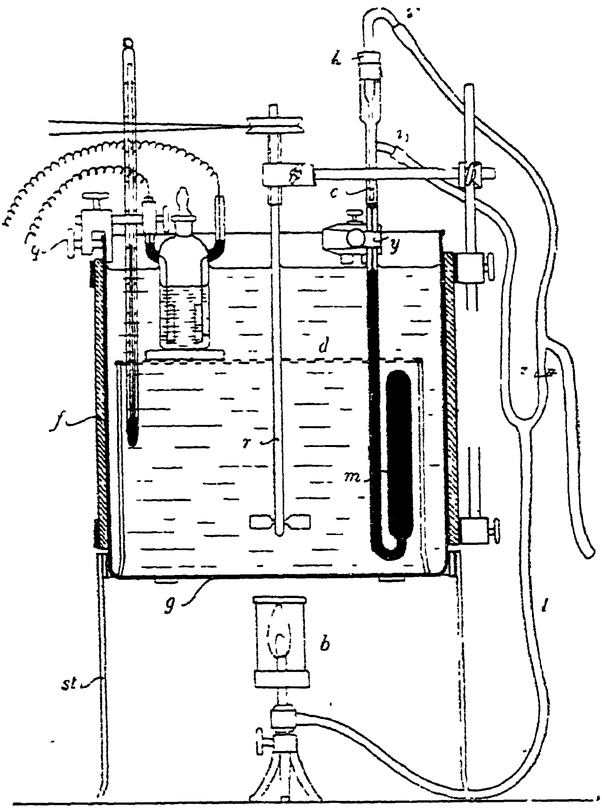


FIG. 23.

Pour maintenir automatiquement la température constante, on emploie le dispositif suivant — ce qui ne veut naturellement pas dire que l'un quelconque des autres régulateurs connus ne pourrait pas convenir : Toute la partie du réservoir en verre m, qui est en noir sur le dessin, est remplie de mercure. A l'endroit où il sort de l'eau, le tube vertical devient capillaire, puis s'élargit ensuite à nouveau. Un petit tube latéral i_1 y est soudé. Tout en haut, le tube se termine par un tube à entonnoir. Ce tube est fermé par un bouchon de caoutchouc k traversé par un tube de verre i recourbé, dont l'autre extrémité est soudée à un petit tube effilé, en verre mince e. Le gaz qui entre par e, peut arriver au brûleur b soit

par le trajet r, i, c, i_1, l, ou en suivant le trajet r, z, l. Son débit est réglé au moyen d'une pince à vis z.

On commence d'abord par chauffer le thermostat avec un brûleur ordinaire, jusqu'à ce qu'on ait atteint une température un peu supérieure à celle qu'on désire. Le bouchon k étant retiré, on ajoute ou l'on enlève un peu de mercure, de manière que son ménisque arrive un peu au-dessus du capillaire. Ensuite, on retire ce brûleur, on remet le bouchon k et l'on fait glisser le tube c, jusqu'à ce que son extrémité touche le mercure qui obture alors son orifice. On met ensuite la veilleuse b, on y envoie le gaz par r et on l'allume. On règle par z l'arrivée du gaz, de manière que la température diminue. Le niveau du mercure s'abaisse alors et découvre l'orifice de c. Le gaz se rend alors au brûleur b par le deuxième chemin i, c, i_1, ce qui fait croître immédiatement la flamme et la température de l'eau et, par conséquent, referme bientôt c. En réglant convenablement la position de c et la pince z, on peut arriver à maintenir la température désirée constante à $^1/_{10}$ de degré près. Il est nécessaire, pour avoir partout une température uniforme dans la cuve, d'y placer un agitateur r. (Pour les dispositifs d'agitation, voir p. 46.)

A cause de sa fragilité, le régulateur a besoin d'être solidement maintenu. On emploie pour cela soit un support ordinaire de laboratoire, ou, ce qui est encore mieux, une pince y fixée au bord supérieur du thermostat. Une pince analogue q sert à maintenir le vase de conductibilité.

Une toile à larges mailles de gros fils de nickel, reposant sur trois pieds au milieu du thermostat, forme un faux-fond sur lequel on peut poser, s'il y a lieu, les autres vases qui sont nécessaires.

Cuves en verre

Les électrolyses sont faites, en général, dans des cuves en verre, ne serait-ce que pour pouvoir observer plus facilement les phénomènes. Les modèles les plus employés sont surtout : les vases de pile, les conserves à collection et les vases d'accumulateur. Les vases de pile, comme ceux qui servent pour construire les éléments Bunsen, ont l'avantage d'être moins fragiles que les béchers ordinaires, ce qui est important lorsqu'on est obligé de les boucher ou d'y introduire un vase poreux. D'ailleurs ils sont, eux aussi, très stables sur une table. On peut les employer avec

avantage, même jusqu'à 100°, si l'épaisseur des parois et du fond est bien régulière, et si l'on a soin de ne pas les plonger brusquement dans l'eau bouillante, mais de les chauffer et de les laisser refroidir progressivement dans le bain. On a souvent besoin de cuves de cette espèce, plus petites que celles qu'on trouve dans le commerce sous le nom de vase de pile. En ce cas, on utilise un verre à boire ordinaire ou des conserves à collection à paroi épaisse, qui possèdent à la base et à l'ouverture des rebords épais, leur permettant l'un d'être bien stable et l'autre de résister à la pression du bouchon de caoutchouc. Il est encore préférable de faire fabriquer des béchers des dimensions requises, avec une paroi uniforme de 1,8 à 2 millimètres d'épaisseur.

On fera fabriquer pour les quelques types les plus fréquemment utilisés, un grand nombre de bouchons de caoutchouc plat, de 1cm,5 d'épaisseur, rentrant bien, et l'on veillera à avoir une provision de vases suffisante. Il peut, en effet, arriver que les modèles d'une nouvelle commande aient des dimensions qui s'écartent un peu de celles des premiers, de sorte que les bouchons ne vont plus. Comme la fabrication de ces derniers demande quelques jours, on pourrait se trouver très désagréablement arrêté.

En dehors de la provision de béchers de n'importe quel laboratoire, nous aurons besoin des deux formes suivantes, de 18 et 22 centimètres de haut et de 9 et 8 centimètres de diamètre (*fig. 64* et *66*, p. 270 et 281).

Diaphragmes

On emploiera des vases poreux ordinaires (*Villeroy et Boch*) ou de *Pukall (Porcelaine de Berlin)* d'argile cuite non vernissée. Il faut en faire une bonne provision, ainsi que de bouchons de caoutchouc assortis aux tailles les plus fréquemment utilisées.

Agitateurs

Le dispositif de *Mylius-Fromm*, modifié comme il suit (*fig. 24*), se recommande tout particulièrement pour l'agitation de l'électrolyte du voltamètre à cuivre.

g est un petit col droit de 6 à 7 centimètres de diamètre, au fond duquel se trouve une couche de mercure Hg. Un tube de verre *i* de 2 centi-

mètres de large et de 15 centimètres de long, muni au sommet d'une tubulure plus étroite, est suspendu au moyen du caoutchouc à vide *s*, à l ajutage *st* du tube de laiton, de manière qu'on puisse le maintenir plus ou moins haut, à volonté. Un deuxième tube de verre i_1 (ou deux tubes semblables réunis par un tube en T) est relié de la même manière au deuxième ajutage st_1 du tube *r*. Ce tube i_1 a 1 1/2 centimètre de diamètre

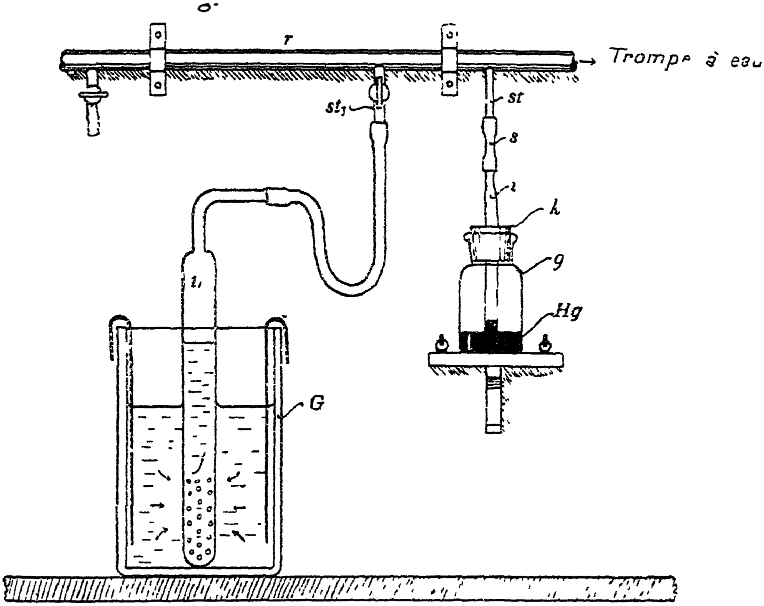


FIG. 24

mètre et environ 70 centimètres de long ; sa base est fermée et criblée, sur une hauteur de 3 à 4 centimètres, d'une multitude de petits trous. On le met dans le vase G, dans lequel se trouve le liquide à agiter. Il doit au moins plonger à une profondeur telle, que sa partie perforée se trouve toujours au-dessous du niveau du liquide, pendant le fonctionnement.

On enfonce le tube *i* dans *g*, en prenant un caoutchouc *s* de longueur suffisante, de manière qu'il plonge dans le mercure. On fait ensuite fonctionner la trompe à eau reliée à *r* et les liquides s'élèvent alors dans les tubes *i* et i_1. Lorsque i_1 est à peu près rempli aux deux tiers, on sort *i* du mercure, de manière que l'air puisse rentrer par-dessous. L'appareil est alors prêt à fonctionner. On n'a qu'à laisser marcher la trompe.

Chaque fois alors que l'air rentre dans *i*, la colonne liquide soulevée dans i_1, retombe et se divise à travers les trous de tous côtés. Au même moment, le mercure obture *i* et la trompe aspire à nouveau. On peut, pour une longueur donnée du tube *i* faire varier, à l'intérieur de certaines limites, l'intensité de l'agitation, en faisant varier l'aspiration.

L'appareil fonctionne le mieux, quand le retour d'air dans le tube *i* est brusque et important. Il est nécessaire, pour cela, que son ouverture inférieure soit bien horizontale. On y arrive en coupant le tube perpendiculairement à l'axe, en en aiguisant les bords, et en le laissant pendre librement au tube *s*, le mercure soulevé se chargeant lui-même de le mettre d'aplomb.

Comme le voltamètre à cuivre s'emploie dans un grand nombre de manipulations, il est bon de faire courir la canalisation *r* tout le long des paillasses et de l'y laisser à demeure. A chaque place se trouve une prise, fermée naturellement par un robinet st_1, quand on ne s'en sert pas. On peut alors, avec une seule trompe et un seul vase à mercure, faire fonctionner un grand nombre d'agitateurs.

Dans beaucoup de cas, les *agitateurs tournants* sont plus avantageux, surtout lorsque l'agitation doit être très énergique. En général, on les fabrique en verre et leur construction dépend de l'espace dont on dispose pour l'agitation. Une simple tige de verre, dont l'extrémité a été courbée en zig-zags, suffit dans la plupart des cas. Pour la maintenir en place et lui servir de guide, on la glisse dans un tube de verre dans lequel elle joue à frottement très doux. Ce tube de verre est enfoncé dans le bouchon fermant la cellule d'électrolyse, ou maintenu verticalement par une pince fixée à un support. A l'autre extrémité, on fixe au moyen d'un tube de caoutchouc mince, de colle, de golaz, ou d'un coin en bois, une poulie qui reçoit la courroie de transmission.

Il est bon, souvent, de fabriquer l'agitateur en deux pièces, que l'on réunit à l'extérieur de la cellule d'électrolyse par un bout de caoutchouc servant de flexible. On emploie alors deux bouts de tube de verre comme guides, l'un est enfoncé dans le bouchon, l'autre est maintenu par une pince fixée au support.

On peut monter ces agitateurs d'une façon beaucoup plus stable, quand on emploie les paliers indiqués par Witt, comme celui représenté dans la *figure 65*, page 276.

Il faut adopter un dispositif particulier, quand l'agitateur sert lui-même d'électrode et doit se trouver dans un espace complètement clos. La *figure 65* de la page 276 donne un exemple d'agitateur de ce type.

On actionne ces agitateurs au moyen d'une turbine de *Rabe*, d'un moteur *électrique* ou à *air chaud*. Le type à employer dépend de l'installation dont on dispose. Les moteurs à air chaud, sans refroidissement à circulation d'eau, sont très pratiques, parce qu'on peut les employer partout : car il suffit d'une flamme de gaz pour les faire fonctionner, et que la pose d'une canalisation sur toutes les paillasses ne présente aucune difficulté. Au contraire, une turbine de *Rabe* exige déjà une prise d'eau avec un évier, et un moteur électrique demande un voltage en général différent de celui de l'électrolyse, ce qui n'est pas commode dans les pièces où l'on n'a prévu que des prises de courant à un seul voltage.

Dans une série d'electrolyses, il faut empêcher l'échauffement de l'électrolyte pendant le passage du courant. On y arrive très simplement en plaçant dans la cellule un récipient rempli de glace et, au besoin, additionné de sel, ou en y faisant circuler un courant d'eau. Lorsqu'on emploie un siphon ordinaire pour faire circuler l'eau dans le **Réfrigérant,** on risque que, par manque de surveillance, sous l'influence des variations de pression, le siphon évacue l'eau trop rapidement et que la réfrigération ne devienne inactive. On peut éviter cet inconvénient, si le déversoir du siphon possède un trou *a* à la partie se trouvant à l'extérieur. Le coude *a* doit être plus elevé que le trop-plein *b* pour maintenir le niveau du liquide à une hauteur déterminée. Quand le niveau de *b* dépasse celui de *a*, les bulles d'air peuvent rentrer et desamorcer le siphon. La courbure en *b* a pour but de faciliter l'amorçage. On ne fait usage du déversoir du siphon qu'une fois immergé dans la position même où il est dessiné. Sur une forme particulière de réfrigérant externe, voir *figure 64*, p. 270.

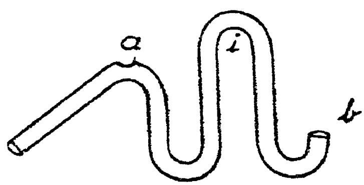


FIG. 25

On obtient un refroidissement énergique, en faisant circuler le liquide réfrigérant dans une spirale de verre plongée dans l'électrolyte (*fig 54*, p. 228), ou en prenant pour électrodes des corps creux dans lesquels on envoie un courant d'eau (p. 231).

II. — TRAVAUX PRATIQUES

A. QUELQUES LOIS FONDAMENTALES

Première Manipulation*
La loi d'Ohm et la tension de polarisation

(F. 6 1, 2 a, 2 c ; 9, 1 ; 11, 2 a.)

Schéma du montage 4.

B Source de courant : batterie portative de quatre accumulateurs.

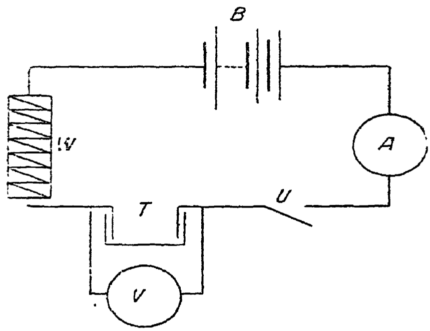
A Ampèremètre de 0 à 1 ampère.

V Voltmètre de 0 à 5 volts (d'au moins quelques centaines d'ohms de résistance.)

W Résistance réglable, (p. 36.)

T Cellule d'électrolyse, (*fig. 26.*)

U Interrupteur, (p. 13.)



Le bac d'électrolyse T *(fig. 26)* se compose d'un petit vase d'accumulateur *g* d'environ 4 centimètres de large, 6 centimètres de long et 7 centimètres de haut. Les supports *st* servent à soutenir les électrodes *a, a* (v. page 16).

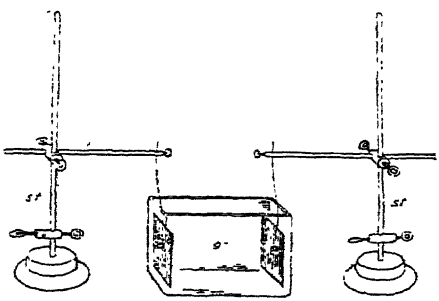


Fig. 26.

Expérience 1

Le bac est rempli d'une solution normale de sulfate de cuivre. Électrodes : 2 lames de cuivre (v. page 16) immergées jusqu'à la naissance du conduc-

teur. Leur grandeur doit être choisie de telle sorte, qu'elles recouvrent aussi exactement que possible les faces étroites de la cuve, elles entrent juste dans le bac [1].

Ces lames planes suspendues parallèlement sont d'abord éloignées le plus possible l'une de l'autre. On mesure leur distance (en centimètres) avec un double décimètre et l'on fait passer un courant d'intensité déterminée environ 0,3 ampère. Après deux minutes, on lit la tension au voltmètre. Puis on rapproche un peu les lames, l'intensité du courant est de nouveau réglée à 0,3 ampère et on mesure à nouveau la tension et la distance. On continue de cette manière et on obtient une série de valeurs correspondantes des distances des électrodes *l* et de leurs différences de potentiel *e*, qui sont portées dans un système de coordonnées rectangulaires respectivement en abscisses et en ordonnées. On joint les points isolés ainsi déterminés par une ligne et on la prolonge vers l'axe des abscisses, on obtient ainsi la courbe I de la *figure 27*.

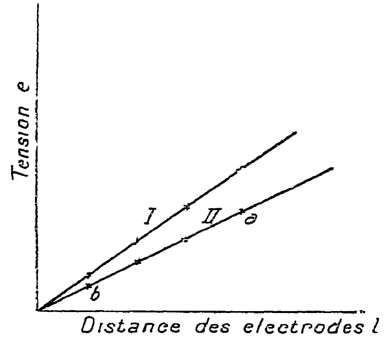


FIG. 27.

L'expérience est ensuite recommencée de la même manière, mais avec la différence qu'on ajoute à la solution de sulfate de cuivre 3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. La représentation graphique des valeurs obtenues ici donne une courbe de la forme II *(figure 27)*.

Expérience 2

Les deux lames de cuivre sont suspendues le long des petits côtés du bac, préalablement rempli de la solution de sulfate de cuivre, et laissées dans cette position pendant l'expérience. Le courant est alors amené à une inten-

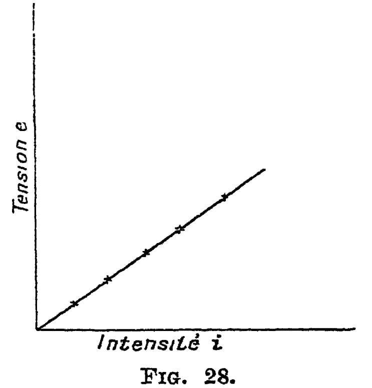


FIG. 28.

1. Pour éviter le plus possible que les lignes de courant ne puissent contourner les électrodes. *(N. du T.)*

sité déterminée, par exemple 0,1 ampère. Au bout de trois minutes, on lit la différence de potentiel. On élève ensuite l'intensité à 0,2 ampère et on note de nouveau le voltage après trois minutes. En poursuivant de cette manière jusqu'à 1 ampère, on obtient une série de valeurs correspondantes de l'intensité du courant *i* et de la tension *e* que représente la *figure 28*. dans un système de coordonnées rectangulaires;

On n'oubliera pas d'interrompre au moins une fois le courant, en ouvrant l'interrupteur et d'observer le voltmètre: son aiguille doit revenir immédiatement au zéro.

Expérience 3

Le bac, rempli de la solution de sulfate de cuivre avec les lames de cuivre placées contre les parois — comme dans l'expérience 2 — est placé dans un bain d'eau ; l'intensité est amenée à environ 0,3 ampère et on lit la tension correspondante. Ensuite, on élève graduellement la température de l'électrolyte, par chauffage du bain d'eau, tandis qu'on maintient rigoureusement constante l'intensité du courant et qu'on lit la différence de potentiels pour une série de températures. La représentation graphique des valeurs correspondantes de ces deux grandeurs, ainsi obtenues, fournit une courbe de la forme de celle de la *figure 29*.

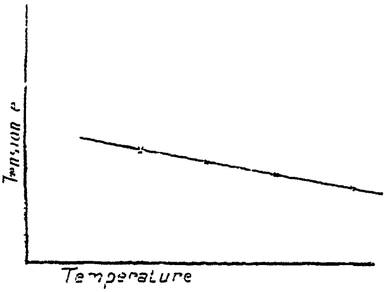


FIG. 29.

Expérience 4

On répète l'expérience 1. Mais cette fois, on se sert comme électrolyte d'acide sulfurique normal. Comme électrodes, nous emploierons deux lames de platine platiné (p. 15), de la grandeur des deux électrodes de cuivre, primitivement utilisées. *Avant* de faire passer le courant, on réunit le voltmètre aux électrodes : elles ne doivent alors présenter aucune

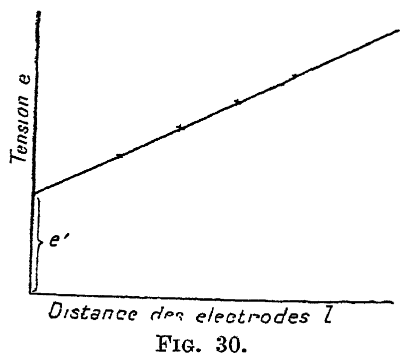


FIG. 30.

ou une très faible différence de potentiel (1). Les valeurs correspondantes de la distance l des électrodes et de leur différence de potentiel e, que l'on trouve cette fois, sont représentées graphiquement, dans la *figure 30*.

Expérience 5

Cette expérience est la répétition de l'expérience 2, mais avec de l'acide sulfurique normal et des *électrodes de platine platiné*. La *figure 31* ci-contre, représente la relation entre la différence de potentiel e et l'intensité du courant i.

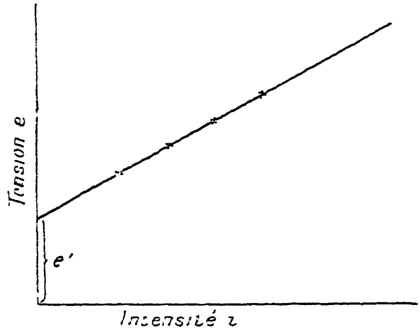


FIG. 31

Avant de terminer la série d'expériences, on ouvre l'interrupteur U (*schéma du montage 4*, p. 48) et on lit aussitôt, sur le voltmètre intercalé, la position de l'aiguille. On observera ici — au contraire de l'expérience 2 — que celle-ci indique une valeur élevée e' et ne revient que lentement au zéro.

Expérience 6

L'expérience 1 est répétée en employant une solution *acidulée* de sulfate de cuivre. Seulement, cette fois, on ne se sert pas d'une lame de cuivre comme anode, mais d'une lame de platine platiné, de mêmes dimensions et, comme cathode, encore d'une lame de cuivre. On trouvera que la courbe, qui représente la relation entre la différence de potentiel et l'éloignement des électrodes, est presque parallèle à la courbe II de la *figure 27*, seulement qu'à l'opposé de celle-ci, elle converge un peu vers la gauche. A la fin, on déterminera la différence de potentiel des électrodes existant encore immédiatement après l'interruption du courant.

Explication des expériences 1 à 6. — Quand un courant d'intensité i ampères traverse un conducteur de résistance r ohms, il existe, aux extrémités du conducteur, une différence de potentiel e volts

$$e = ri.$$

(1) Si ce n'était pas le cas, il suffirait de laisser les électrodes quelques minutes dans une solution de chlorure ferreux et ferrique, et ensuite de les laver, pour se débarrasser entièrement ou presque complètement d'une différence de potentiel provenant d'une première utilisation des électrodes.

Mais cette relation n'est valable qu'aussi longtemps qu'il n'existe aucune force électromotrice (F. É. M.) dans le circuit, autre que celle de la source e. S'il y a déjà une F. É. M. de e' volts, qui envoie un courant dans la direction opposée, on a

$$e = i\,r + e'$$

Si l'on remplace r par $\rho \frac{l}{s}$ (l = longueur, s = section du conducteur ρ = facteur de proportionnalité appelé résistance spécifique de conducteur), il vient

$$e = i\,\rho \frac{l}{s} \quad \text{et} \quad e = i\,\rho \frac{l}{s} + e'$$

Dans l'expérience 1 i, ρ et s sont constants, e et l variables, par conséquent on aura ici, soit : $e = kl$ ou : $e = kl + e'$.

Puisque le prolongement de la courbe $a - b$ de la *figure 27* passe par l'origine du système de coordonnées, cela veut dire que lorsque l est nul, c'est-à-dire pour un rapprochement infini des électrodes, e devient nul lui aussi. Mais cela n'arrive que lorsque $e' = 0$, donc que lorsque la relation $e = i\,\rho \frac{l}{s}$ est valable et nous montre que le courant, en traversant l'électrolyte d'une électrode à l'autre, n'a aucune force contre-électromotrice (F. C. É. M.) à surmonter. Comme en répétant l'expérience 1, après addition d'acide sulfurique, pour les mêmes valeurs de i, l et s, e est plus petit, cela veut dire que la résistance spécifique ρ de la solution de $CuSO^4$ est diminuée par addition de H^2SO^4.

L'expérience 2, où l'on a choisi $\rho \frac{l}{s}$ constant et i variable, montre aussi l'absence d'une F. C. É. M. e'. Comme la *figure 28* nous l'enseigne, e est nul ici quand i devient nul, ce qui permet de conclure de nouveau à la validité de la relation $e = i\,\rho \frac{l}{s}$. En coïncidence avec cela, le voltmètre ne présente aucune déviation ni avant ni un court instant après le passage du courant.

Au contraire, nous voyons, en employant de l'acide sulfurique et des électrodes de platine platiné (1), dans les expériences 4 et 5, *figures 30*

(1) On emploie des lames de platine *platiné*, pour que les décompositions électrolytiques soient reversibles. Voir plus loin. *(N. du T.)*

et 31 que lorsque l, aussi bien que i deviennent nuls, e ne devient pas nul, mais présente une valeur finie, ce qui signifie qu'ici la relation $e = i\rho \frac{l}{s} + e'$, est valable : qu alors dans ce cas, le courant a une force contre-électro-motrice à surmonter, dont la grandeur e' peut se lire sur la figure. C'est l'ordonnée à l'origine de la courbe.

D'après cela, on pourrait supposer que si l'on réunit un voltmètre à deux lames séparées de platine platiné baignant dans de l acide sulfurique (sans que le courant n'ait préalablement passé), celui-ci doit indiquer l'existence d'une différence de potentiel. Mais l'expérience 4 a montré qu'il n'en est rien. Seulement lorsqu on a fait passer le courant, qu'on l'interrompt et qu'on observe immédiatement après le voltmètre, celui-ci indique l'existence d'une différence de potentiel, qui ne disparaît que graduellement (expérience 5).

Il s en suit que la F. C E M. n'existe pas de prime abord, mais qu'elle est seulement produite par le courant, que celui-ci possède un frein qui l'empêche de prendre toute sa valeur complète. On appelle cette F. C. É. M. *tension de polarisation*. Nous voyons, par conséquent qu il apparaît une tension de polarisation par passage du courant au travers de l'acide sulfurique et d électrodes de platine, et qu'elle n'apparaît pas au travers d'une solution de sulfate de cuivre et d'électrodes de cuivre La considération des *phénomènes* qui se jouent pendant l'électrolyse nous en donne l explication. Dans le système Cu / $CuSO^4$ / Cu, une quantité déterminée de cuivre se dissout à une électrode tandis qu à l'autre la même quantité de cuivre est déposée de la solution. L'état régnant avant le passage du courant ne se modifie en rien avec le passage du courant, c'est-à-dire que les deux régions de contact des électrodes avec l électrolyte sont identiques avant et pendant l'électrolyse, il ne peut donc y avoir ou naître aucune différence de potentiel entre elles (abstraction faite de la petite différence de potentiel provenant de différences de concentration pendant l'électrolyse). Le courant transporte seulement une certaine quantité de cuivre de l'une à l'autre électrode, mais n'exécute aucun travail chimique.

Dans le système Pt / H^2SO^4 / Pt (expériences 4 et 5), *avant* le passage du courant, les deux surfaces de contact métal / solution sont de même tout à fait identiques et, par conséquent, ici aussi il n'y a d'*abord* aucune

différence de potentiel. Mais pendant le passage du courant, l'hydrogène se dégage à une électrode, l'oxygène à l'autre ; ici le passage du courant produit donc le phénomène chimique de décomposition de l'eau. Par conséquent, l'état des électrodes est modifié, puisque celles-ci se chargent de l'un ou l'autre de ces gaz : les deux électrodes deviennent différentes, ce qui implique entre elles une différence de potentiel, dont nous observions au voltmètre l'existence immédiatement après l'interruption du courant (expérience 5). L'apparition de la polarisation est liée par conséquent à la production d une réaction chimique ; la tension de polarisation e' est utilisée pour exécuter le travail nécessaire à l'accomplissement de la réaction chimique.

Nous verrons plus tard, qu'un système : platine chargé d'oxygène, acide sulfurique, platine chargé d'hydrogène, forme un élément galvanique appelé chaîne à gaz tonnant, chez laquelle le courant + *sort* de l'électrode à oxygène, et dans laquelle l'eau *se forme* à partir de ses éléments. Si nous envoyons maintenant dans les expériences 4 et 5 le courant à travers l'acide sulfurique et *décomposons* l'eau en ces éléments, alors l'électrode + où le courant *entre* se charge d'oxygène et l'autre d'hydrogène. Puisque maintenant la pile oxygène-hydrogène qui vient de naître, pousse un courant en sens opposé, comme nous l'avons mentionné, nous avons affaire à une force contre-électromotrice.

La F. É. M. de la pile à gaz tonnant est d'environ 1,1 volt quand le platine est saturé de gaz à la pression atmosphérique. Si nous trouvons ici pour la F. C. É. M. de polarisation, une valeur différente plus élevée, cela indique que les gaz, sur la couche intermédiaire, proviennent d'une quantité d'énergie plus élevée.

L'expérience 3 nous enseigne, enfin, qu'il suffit d'une tension plus petite, à haute qu'à basse température, pour faire passer dans les mêmes conditions un courant de même intensité à travers un électrolyte donné : d'après $r = \frac{e}{i}$, la résistance d'un électrolyte diminue quand la température croit.

D'après l'allure de la courbe, l'expérience 6 indique aussi l'existence d'une force électro-motrice — tension de polarisation — après interruption du courant. Sa comparaison avec les observations de l'expérience 2 où ce n'était pas le cas, est très suggestive. La seule différence qu'il y a,

entre l'expérience 6 et l'expérience 2, est que l'anode de cuivre est remplacée par une anode de platine. Mais celle-ci est cause directe d'une modification chimique pendant le passage du courant ; car, à présent, il se dégage de l'oxygène à l'anode de platine et il se produit de l'acide sulfurique libre, pendant que le cuivre se dépose à la cathode.

L'ensemble de ces phénomènes peut être résumé par l'équation

$$Cu^{\cdot} + SO^{4''} + H^2O + 2\mathcal{F} - 2\mathcal{F} \rightarrow Cu + 2H^{\cdot} + SO^{4''} + O$$

$$\text{et } Cu^{\cdot} + H^2O = 2\mathcal{F} \rightarrow Cu + 2H^{\cdot} + O \qquad [1]$$

Il se forme par là, pendant le passage du courant, un élément galvanique.

$$Cu \mid CuSO^4, H^2SO^4 \mid Pt \text{ chargé d'}O^2$$

dont l'existence se révèle par la différence de potentiel qui existe encore après l'interruption du courant. Si l'on fait travailler un tel élément les phénomènes suivants se passent :

$$\text{aux électrodes : } Cu \rightarrow Cu - 2\mathcal{F}$$

$$O \rightarrow O'' - 2\mathcal{F}$$

$$\text{dans la solution : } O'' + H^2O \rightleftarrows 2\,OH'$$

$$2OH' + 2H^{\cdot} \rightarrow 2\,H^2O.$$

En additionnant ces réactions, on obtient :

$$Cu + O + 2H^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} + H^2O = 2\mathcal{F} \qquad [2]$$

C'est l'inverse de l'équation 1) représentant la transformation chimique due au passage du courant. Il s'en suit, que lorsque le courant doit provoquer des actions chimiques, il lui faut surmonter la tendance à se recombiner des substances séparées, et qu'il a besoin pour cela d'une différence de potentiel conditionnée par cette tendance même à la recombinaison, la tension de polarisation. Celle-ci est alors, comme on l'a remarqué plus haut, utilisée pour accomplir le travail chimique et se place où elle est nécessaire, auprès de la tension *ri* indispensable à l'électrolyse, pour surmonter la résistance ohmique du bain.

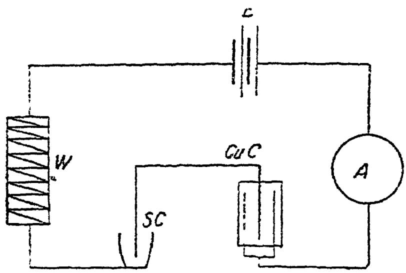
Deuxième Manipulation

Comparaison d'un voltamètre à argent et d'un voltamètre à cuivre*

(F. 2, 1 et 4; 12, 2c) [1]

Expérience 7

Schéma du montage 5.



B Deux accumulateurs.
A Ampèremètre : 0 — 1 ampère.
W Rhéostat, page 38.
SC Voltamètre à argent, page 22.
Cu C Voltamètre à cuivre, page 23.

Les voltamètres à cuivre et à argent sont montés en série, après avoir pesé avec précision le creuset de platine et la cathode en cuivre. Il est à peine nécessaire de faire remarquer que cette dernière doit être bien nettoyée avant la pesée. Toutes les indications utiles sur ces instruments ont été données page 22 et suivantes. On emploie ici une forme réduite de voltamètre à cuivre, un bac d'environ $9^{cm},5$ de haut, $6^{cm}.5$ de large et 5 centimètres de profondeur, et on le remplit avec la solution alcoolique indiquée pour les mesures précises.

On règle avec le rhéostat l'intensité du courant à environ 0 amp. 3 et la durée de passage du courant est choisie de manière à déposer au moins 0 gr. 3 de cuivre.

Après l'arrêt du courant, le creuset de platine et la cathode de cuivre sont lavés, séchés (v. p. 23) et repesés.

D'après la loi de Faraday, des quantités égales de courant déposent des quantités équivalentes de substances. Comme dans l'expérience, les voltamètres à cuivre et à argent sont montés *en série*, ils seront traversés par des quantités de courant égales.

On calcule alors à combien de cuivre (éq. gr. 31,785) équivaut l'argent (éq. gr. 107,88) trouvé et l'on compare les poids de cuivre calculé et trouvé.

---

(1) Le lecteur français consultera *Principes et Applications de l'électrochimie*, de *Dony-Hénault, H. Gall* et *Guye*, I. chap. III, pages 25-39. *(Note du traducteur.)*

On trouve, en travaillant soigneusement, que ce dernier est inférieur d'environ 0,2 % au premier. Cela correspond à la plus petite erreur possible du voltamètre à cuivre ; erreur qui provient de la formation d'ion cuivreux à la cathode, absolument impossible d'éviter en travaillant au contact de l'air.

Explications (1): Le cuivre possède deux degrés d'oxydation : l'ion cuivreux $Cu^{\cdot}$, l'ion cuivrique $Cu^{\cdot\cdot}$. Dans une solution de sulfate cuivrique, en contact avec une lame de cuivre, il existe toujours des ions $Cu^{\cdot}$ qui se forment d'après l'équation $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$

Leur concentration d'équilibre est très faible à la température ordinaire, elle augmente énormément avec celle-ci et à 90°, en l'absence de tout courant, il y a formation d'un dépôt abondant de Cu^2O dû à l'hydrolyse du sulfate cuivreux. Il est donc nécessaire d'opérer à basse température, d'autre part l'addition de H^2SO^4 empêche l'hydrolyse de Cu^2SO^4. On ne doit jamais déposer le cuivre en solution neutre.

Si l'on fait passer le courant, le potentiel cathodique est d'abord peu élevé. Il se trouve que le potentiel de précipitation de $Cu^{\cdot}$ est inférieur à celui du $Cu^{\cdot\cdot}$. Donc pour de faibles densités de courant, les ions $Cu^{\cdot}$ seront attirés à la cathode, hydrolysés et l'on n'observera en solution neutre qu'un dépôt de Cu^2O. Si l'on augmente la densité de courant, on atteindra la tension de décomposition du $CuSO^4$ et le dépôt ne contiendra plus que du cuivre. D'où l'origine de la densité de courant minima. (1 ampère/dcm^2).

Si l'on augmente la densité de courant, on atteint le potentiel de dégagement de l'hydrogène ; une partie des coulombs employés ne dépose pas de cuivre, et l'hydrogène rend le dépôt poreux. Des paillettes de cuivre peuvent se détacher et tomber au fond du bain. Il ne faut jamais dépasser une densité de 2 amp/dcm^2

L'addition d'alcool diminue l'ionisation de $CuSO^4$ et partant celle de Cu^2SO^4. Elle empêche probablement l'oxydation du cuivre déposé par l'acide persulfurique ainsi que par l'ozone naissant, qui se forme en petites quantités à l'anode.

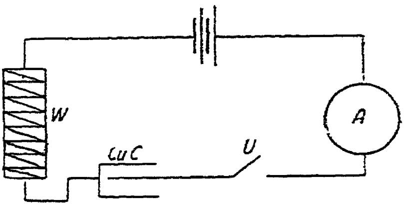
Troisième Manipulation

Étalonnage d'un ampèremètre industriel avec un voltamètre à cuivre *

Expérience 8 (2)

Schéma du montage 6.

B Deux accumulateurs.
A Ampèremètre- 0 — 1 ampère, si possible en mauvais état.
W Rhéostat, page 38.
U Interrupteur, page 13.
CuC Voltamètre à cuivre, page 23.



(1) Addition du traducteur.

(2) On pourra étalonner de la même façon un ampèremètre muni d'un shunt. Il faut répeter l'opération avec les différents shunts. *(N. du T.)*

Il y a entre la quantité de courant en coulombs et l'intensité en ampères la relation

$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampère-seconde ou}$$
$$3.600 \text{ coulombs} = 1 \text{ ampère-heure.}$$

96.494 coulombs, un farad ou plus brièvement un $\mathfrak{F}$ = 26,8 ampères-heures, déposent un équivalent d'une substance chimique.

Une quantité de courant de 3.600 coulombs ou un ampère-heure, dépose, en passant à travers un voltamètre à cuivre, 1 gr. 186 de cuivre. Si le courant a passé pendant z minutes et déposé m grammes de cuivre, l'intensité du courant était

$$i = \frac{60m}{z.1.186} \text{ ampères}$$

On peut utiliser cette relation de la manière suivante pour étalonner un ampèremètre. On fait passer, pendant un temps déterminé exactement, à travers un voltamètre à cuivre (p. 23), en série avec l'instrument à étalonner, un courant d'intensité constante, que l'on règle au moyen d'un rhéostat, de manière que, pendant toute la durée de la mesure, l'aiguille reste à une division déterminée et fixe de l'échelle.

La cathode du voltamètre est pesée avant et après l'expérience — après lavage et séchage. — On fait environ trois mesures, pendant lesquelles l'aiguille de l'ampèremètre indique par exemple les intensités de 0,2, 0,5 et 1, qui correspondent aux divisions de l'échelle. L'instrument est alors corrigé avec les valeurs trouvées correspondantes. Le mieux est de représenter graphiquement, sur du papier millimétrique, les indications du galvanomètre en fonction des intensités correctes, comme dans la *figure 32*. On porte sur les axes *ab* et *ac* les intensités de courant avec la même unité. Si par exemple le voltamètre à Cu indique une intensité de 0,18 ampère, tandis que l'aiguille du galvanomètre marque 0,2 ampère, on porte alors 0,2 en ordonnée, 0,18 en abscisse. Les parallèles aux axes passant par ces points,

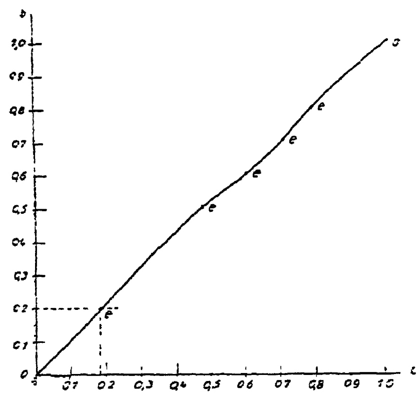


Fig. 32.

se coupent au point e. On procède exactement de même avec les autres déterminations et on obtient, en joignant les points e, une courbe ad. On obtient alors les valeurs corrigées des intensités, en portant en ordonnées les indications du galvanomètre et prenant l'abscisse du point d'intersection de la courbe avec la parallèle à ac correspondante. Voyez p. 23 les dimensions à choisir pour la cathode.

Avant de commencer chaque expérience, il faut d'abord installer la cathode non pesée — éventuellement nettoyée à l'acide nitrique — dans le voltamètre et régler l'intensité du courant à la valeur désirée. Ensuite la cathode est retirée, lavée et pesée. On peut alors commencer l'expérience, car au début du passage du courant, l'intensité sera égale à celle qu'on désire, si l'on n'a rien modifié. On introduit la cathode pesée, le circuit étant ouvert, on prend le chronomètre, on ferme le circuit au moyen de l'interrupteur, à un instant déterminé, on le rouvre après un temps déterminé, on sort rapidement la cathode de l'électrolyte, on la rince, on la lave et on la pèse.

La durée de l'expérience est choisie de telle manière, que la quantité de cuivre déposée pendant l'expérience soit pesée avec une précision suffisante, par rapport à l'erreur de lecture de l'ampèremètre.

Quatrième Manipulation

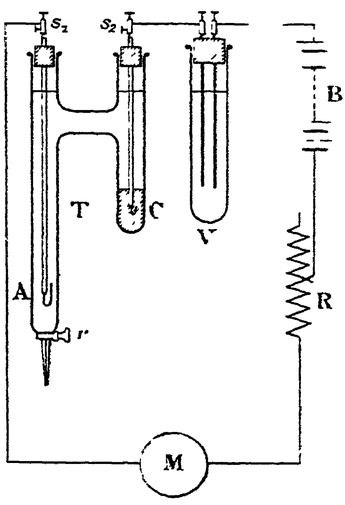
La migration des ions (1)

(F 4, I, 2) (2)

Expérience 9

Détermination des nombres de transports des ions $NO^{3'}$ et Ag en solution de $AgNO^3$

Schéma du montage 6 a



B Batterie de 40 volts environ.
R Rhéostat à curseur (p. 36).
M Milliampèremètre 50 milli-ampères.
T Tube en H à nombres de transports.
V Voltamètre à cuivre.

Le voltamètre V est construit dans un petit tube à essai, à cause des faibles

(1) Addition du Traducteur.

(2) *Principes et Applications de l'Electro*, I, chap. III. pages 43-52

intensités employées. Les électrodes sont de simples fils de cuivre de 1 millimètre de diamètre, plongeant dans la solution (v. page 24). On les choisira d'une longueur telle que la densité de courant cathodique soit égale à 1,5 ampère dcm².

Le tube en H à nombre de transport T (diamètre des tubes 16 millimètres· longueur de A = 18 centimètres, de C 12 centimètres, du tube transversal 4 centimètres) contient une solution $\frac{n}{20}$ de $AgNO^3$ (environ 80 centimètres cubes), sauf la partie hachurée qui est une solution acidulée saturée de $Cu(NO^3)^2$. Le nitrate de cuivre ayant été versé, on lui superpose la solution de nitrate d'argent, en la faisant couler avec une pipette dont le bec s'appuie contre le verre, au-dessus la surface du nitrate de cuivre. On remplit ensuite doucement le tube A. L'anode A est un fil d'argent de un millimètre d'épaisseur, dépassant de deux centimètres hors du tube dans lequel il est cimenté (v. page 15). Bien entendu, il ne faut pas mettre du mercure dans le tube, les connexions se font par l'intermédiaire de serre-fils s_1, s_2. L'anode A doit être argentée pendant 10 minutes dans un bain de cyanure double de potassium et d'argent (0,2 mol. KCy et 0,1 mol. $AgKCy^2$ par litre), avec une densité de courant de 3 milli-amp. /cm². Pour l'argenture, on emploie la cathode comme anode, si elle est en argent, dans tous les cas un fil d'argent. L'anode est rincée à l'eau, à l'acide chlorhydrique au 1/10 pour enlever le cyanure adhérent, à l'eau distillée et introduite dans la branche correspondante comme l'indique la figure. Le fil anodique est tourné vers le haut, pour éviter que le courant ne ronge le fil à la soudure.

L'appareil étant monté comme il est indiqué, la cathode du voltamètre préalablement pesée, ainsi que l'anode du tube en H, on fait passer le courant et on règle son intensité à 10 milli-ampères environ (plutôt moins que plus), correspondant à une densité de courant de D_c : 5 milli-amp. /cm² et on laisse marcher l'expérience pendant une heure et demie à deux heures.

Pendant ce temps, on prépare une solution de sulfocyanure d'ammonium $\frac{n}{20}$ qu'on titre avec une quantité pesée (20 centimètres cubes) de la solution étalon d'$AgNO^3$ $\frac{n}{20}$ en employant un peu d'alun de fer comme indicateur.

On évitera de secouer l'appareil pour ne pas mélanger les couches, ainsi que toute élévation de température pouvant favoriser la diffusion.

Au bout du temps indiqué, on coupe le courant, on enlève la cathode de cuivre, on la sèche et on la pèse. On tare deux petites fioles coniques et on fait couler avec précaution les deux tiers du liquide de A dans une fiole N° 1 (portion anodique), puis le restant dans une fiole N° 2 (portion moyenne). On titre l'argent de ces deux prises avec la liqueur de SCyAm, soit t_1 et t_2. Si l'expérience a bien marché, le titre t_2 de la portion moyenne doit être le même que celui de la solution initiale.

Calculer à l'aide du poids de cuivre déposé le nombre x de grammes d'argent déposés à la cathode (1). 1 gramme de Cu = 3,395 d'Ag. Si tout l'argent dissous était resté dans la portion anodique, celle-ci en contiendrait x grammes en plus. Or, l'augmentation n'est que de $t_1 - t_2$ parce qu'une certaine quantité d'ions $Ag^{\cdot}$ a émigré vers la cathode, la perte est donc $x - (t_1 - t_2)$ quand il se dépose x grammes d'argent, $\frac{x - (t_1 - t_2)}{x} = 1 - n$ quand il se dépose 1 gramme d'ar-

(1) On peut aussi déterminer ce nombre d'après la perte de poids de l'anode d'argent. Dans l'expression de $1 - n$, t_2 est la quantité d'Ag contenue dans la prise n° 1 avant passage du courant.

gent (ou 1 équivalent d'argent si l'on préfère effectuer le calcul en équivalents).

1 — n est le nombre de transport de l'ion $Ag^{\cdot}$

n est celui de l'ion $NO^{3\prime}$.

Explication : Pour traverser la cellule, les quantités d'électricité sont supportées par les ions. Comme la solution doit rester neutre, il ne peut y avoir accumulation d'électricité aux électrodes, donc lorsqu'un cathion se décharge, il faut qu'un anion de même charge soit libéré à l'anode. Par conséquent, lorsque 1 $\mathfrak{F}$ traverse l'électrolyte, il y a autant d'anions que de cathions de déposés (autant de charges — que de charges + si les ions n'ont pas la même valence). Mais ces deux ions ne se meuvent pas avec la même vitesse, quand une section de l'électrolyte est traversée par 1 $\mathfrak{F}$, n $\mathfrak{F}$ charges négatives s'en vont à l'anode, c'est-à-dire que les anions transportent la fraction $n < 1$ du courant, et $(1 - n)$ $\mathfrak{F}$ charges positives, s'en vont à la cathode, transportées par $1 - n$ cathions. Comme n $\mathfrak{F}$ charges — qui s'en vont abandonnent n $\mathfrak{F}$ charges —, et $(1 - n)$ $\mathfrak{F}$ charges + affluent avec les cathions, au total $\mathfrak{F}$ charges + pourront être libérées sur la cathode. De même $\mathfrak{F}$ charges — seront libérées sur l'anode. Mais par suite des vitesses différentes des ions, des variations de concentrations vont survenir dans les diverses régions de l'*électrolyte*,

1° *Compartiment cathodique* (1) :

Déchargé par 1 $\mathfrak{F}$ — Ag , réaction sur l'électrode $Ag^{\cdot} - \mathfrak{F} \longrightarrow Ag$

Transporté par 1 $\mathfrak{F}$ $(1 - n)Ag^{\cdot} - n\ NO^{3\prime}$

Au total : $-n\ Ag^{\cdot} - n\ NO^{3\prime} + Ag = -n\ NO^{3}Ag - Ag$

Le compartiment cathodique a perdu $n\ NO^{3}Ag$.

2° *Région médiane.*

Il entre pour 1 $\mathfrak{F}$ par la section d'entrée $(1 - n)\ Ag \quad - n\ NO^{3}$

Il sort pour 1 $\mathfrak{F}$ par la section de sortie $-(1 - n)\ Ag^{\cdot} \quad - n\ NO^{3\prime}$

Au total : $0\ Ag^{\cdot} \quad 0\ NO^{3}$

La composition initiale de l'électrolyte n'est pas modifiée.

3° *Compartiment anodique.*

Déchargé par 1 $\mathfrak{F}$ — $NO^{3\prime}$ réaction sur l'anode soluble

$$NO^{3\prime} - \mathfrak{F} + Ag = NO^{3}Ag$$

Transporté par 1 $\mathfrak{F}$ — $(1 - n)\ Ag^{\cdot} + n\ NO^{3}$

Au total: $-(1 - n)\ Ag^{\cdot} - (1 - n)\ NO^{3\prime} + NO^{3}Ag - Ag = nNO^{3}Ag - Ag^{\cdot}$

Le compartiment anodique devrait avoir perdu $(1 - n)\ (NO^{3\prime} + Ag^{\cdot}) = (1 - n)\ NO^{3}Ag$, de sorte que cette perte serait égale au nombre de transport de $Ag^{\cdot}$ puisqu'il a passé un équivalent $\mathfrak{F}$.

De sorte qu'on peut écrire la relation générale :

$$\frac{\text{Perte à la cathode}}{\text{Perte à l'anode}} = \frac{n}{1 - n} \longrightarrow \frac{l_A}{l_C} = \frac{\text{mobilité de l'anion dilution } \infty}{\text{mobilité du cathion dilution } \infty}$$

Mais ici l'anode est soluble, le $NO^{3\prime}$ déchargé attaque le fil d'argent et reforme l'équivalent de $AgNO^{3}$. En définitive, il y a perte de $(1 - n)\ NO^{3}Ag$, gain de 1 $AgNO^{3}$, au total gain de $n\ AgNO^{3}$. Cet accroissement représente donc le nombre de transport de l'ion $NO^{3\prime}$.

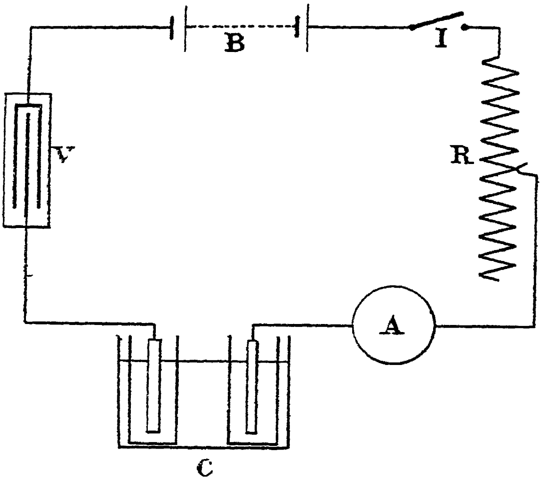
Le compartiment cathodique a été rempli de nitrate de cuivre, parce que l'argent en solution nitrique se dépose en cristaux non adhérents même avec la

(1) Le signe + signifie un gain ; le signe — signifie une perte.

très faible densité de courant utilisée. Si l'on avait fait l'expérience avec une cathode d'argent, on aurait vu les cristaux d'argent croître et bourgeonner sur la soudure, entourer le tube de verre et même pousser des champignons d'argent dans la branche transversale. Quand on videra le tube anodique, ils peuvent être entraînés avec le liquide et même compromettre totalement le succès de l'expérience (par exemple en bouchant le canal du robinet). On pourrait, en diminuant beaucoup la densité de courant, éviter ce bourgeonnement, mais alors l'expérience devrait durer trop longtemps et les couches de l'électrolyte pourraient se mélanger par diffusion. Il est préférable de faire libérer par les ions $Ag^{\cdot}$ des ions $Cu^{\cdot\cdot}$ qui se déposent très bien en solution nitrique. On n'a pas intérêt à peser le cuivre déposé à la cathode, parce qu'il peut se redissoudre partiellement en solution nitrique (v. page 174). En résumé, le nitrate de cuivre n'intervient pas directement dans la détermination du nombre de transport de l'ion $NO^{3\prime}$, et on peut en faire abstraction.

Expérience 10. Détermination du nombre de transport de l'ion $SO^{4\prime\prime}$

Schéma du montage 6b.



A Ampèremètre 2 ampères.
B Batterie 10 volts.
R Rhéostat (p. 36).
I Interrupteur.
C Cellule d'électrolyse.
V Voltamètre à cuivre (p. 23)

La cellule d'électrolyse est formée par une conserve de 1 litre 1/2, dans laquelle on met deux vases poreux de 300 centimètres cubes. Dans chacun des vases poreux se trouve une lame de charbon servant d'électrode.

On prépare 1.500 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, on en verse 270 centimètres cubes dans chacun des vases poreux et on en remplit la conserve, de manière que le niveau de la solution soit le même dans les trois compartiments. On pèse la cathode du voltamètre à cuivre, on l'installe et tout étant disposé comme il est indiqué, on fait passer un courant de 2 ampères pendant une heure et demie au moins.

Pendant ce temps, on prépare une solution de Na^2CO^3 N/5 et prélève 10 centimètres cubes de l'acide et on établit exactement son titre.

Au bout du temps indiqué, on coupe le courant, on lave, sèche et repèse la cathode du voltamètre à cuivre. On agite avec une baguette de verre l'acide de chacun des compartiments et on en prélève 10 centimètres cubes, qu'on titrera avec la liqueur de carbonate de soude N/5. On trouve que le titre de l'acide a baissé de *c* dans le compartiment cathodique et s'est accru de *a* dans le compar-

timent anodique Si l'expérience a été bien conduite, a doit être égal à c On a pesé x grammes de cuivre, qui ont dû libérer $\frac{98}{63,57}x$ grammes de H^2SO^4 à l'anode On calcule d'après a combien d'acide sulfurique est apparu dans les 270 centimètres cubes des compartiments anodiques, soit A grammes. Le rapport $A\frac{63,57}{98x}$ est égal au nombre de transport n de l'ion $SO^{4''}$ De même si le compartiment cathodique a perdu C' grammes de H^2SO^4, le rapport $\frac{C\ 63,57}{98\ x} = n$ On prendra la moyenne des deux déterminations

Le nombre de transport de l'hydrogène est égal à $1 - n$

On vérifiera que le titre de la solution contenue dans la conserve n'a pas varié

Explication. — Quand 1 $\mathcal{F}$ traverse l'appareil à nombre de transport : dans le compartiment cathodique

$$\begin{array}{llll} 1\ \mathcal{F} \text{ décharge} & -\ H & & H^{\cdot} - \mathcal{F} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\ \overset{\uparrow}{H^2} \\ 1\ \mathcal{F} \text{ transporte } (1\text{-}n)\ H & -\ n\ \tfrac{1}{2}\ SO^{4''} & & \end{array}$$

au total : $\qquad - n\ H^{\cdot} - n\ \tfrac{1}{2}\ SO^{4''} - \tfrac{1}{2}\ \overset{\uparrow}{H^2}$

Le compartiment cathodique a perdu $n\ (\tfrac{1}{2}\ SO^{4''} - H^{\cdot}) = n\ \frac{SO^4H^2}{2}$

2 Compartiment anodique

$$\begin{array}{ll} 1\ \mathcal{F} \text{ décharge} & -\ \tfrac{1}{2}\ SO^{4''} \\ 1\ \mathcal{F} \text{ transporte} & n\ \tfrac{1}{2}\ SO^{4''} - (1 - n)\ H \\ \hline \text{au total} . & -(1 - n)\ \tfrac{1}{2}\ SO^{4''} - (1 - n)\ H^{\cdot} \end{array}$$

La solution aurait perdu $1 - n$ équivalents d'acide Mais les ions SO^4 déchargés sur une électrode inattaquable réagissent avec l'eau

$$\tfrac{1}{2}\ SO^{4''} - \mathcal{F} + \tfrac{1}{2}\ H^2O \longrightarrow \tfrac{1}{2}\ H^2SO^4$$

de sorte que cette réaction enrichit la solution de 1 équivalent d'acide et que d'après le total

$$-\tfrac{1}{2}\ (1 - n)\ SO^4H^2 - \tfrac{1}{2}\ SO^4H^2 - \tfrac{1}{2}\ Aq$$

le gain total est

$$\frac{n\ SO^4H^2}{2}$$

Il doit être égal à la perte cathodique.

Cinquième Manipulation
Conductibilité de l'électrolyte

(F. 6, 2a, b, d.) (1)

Solutions : de KCl $\frac{n}{50}$ (1 gr. 49 par litre)

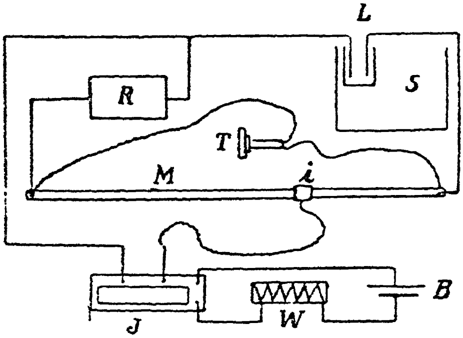
d'acide succinique $\frac{\text{molécule}}{10}$ (11 gr. 8 au litre).

d'acide sulfurique concentré.

(1) *Principes et Applications de l'Electro* I, chap. IV, pages 64-79.

La température du thermostat doit être réglée avec précision à 25° (voir p. 42).

Schéma du montage 7.



B Accumulateur.
W Rhéostat de 100 ohms 0,5 ampère.
J Bobine de Rumkorff (p. 41).
M Pont de Kohlrausch (p. 41).
R Boîte de résistance (p. 39).
T Téléphone (p. 41).
L Vase de mesure. (p. 41).
S Thermostat (p. 42).

Ce montage est préférable a celui qu'on employait autrefois, dans lequel on permutait les connexions du téléphone et de la bobine; comme la résistance du fil est relativement petite vis-à-vis de la résistance à mesurer, le partage du courant dans les dérivations est plus symétrique et la précision de la mesure plus considérable.

Expérience 11. Détermination de la capacité de résistance du vase de mesures (1)

Le vase à conductibilité *(fig. 22 b*, p. 41) est d'abord rincé avec la solution de KCl *n* /50, puis finalement rempli de KCl *n* /50, de manière que les électrodes soient complètement immergées dans la solution. Il est ensuite suspendu dans le thermostat et les fils conducteurs sont connectés d'après le *schéma du montage 7*. Après avoir réuni l'accumulateur au primaire de la bobine, et mis en vibration la lame de l'interrupteur, le courant alternatif du secondaire traverse le pont de *Wheatstone*, que forme notre montage, et se révèle par un bruit perceptible au téléphone. Tout en poussant le curseur *c* d'un côté ou de l'autre, on intercale des résistances dans la boîte R (en retirant les fiches respectives), tandis qu'on tient simultanément le téléphone à l'oreille. Il se passe alors le phénomène suivant : Pour une position déterminée du curseur, on trouve

(1) *Avant toute mesure, il faudra préparer une certaine provision d'eau redistillée, de conductibilité minima. On s'en servira pour préparer toutes les solutions, y compris celle de KCl n destinée à l'étalonnage du vase. (N. du T.)* (V. plus bas, note, page 69.)

un *son minimum*. En réglant convenablement la résistance de la boite, on s'arrange de manière à placer le curseur le plus près possible du milieu ([1]) du pont et l'on détermine ensuite exactement la position du son minimum. Pour cela on cherche, puisque la position précise du minimum n'est pas repérable elle-même sur le pont, à déterminer où se trouve le curseur, quand le son semble s'évanouir et quand il s'enfle à nouveau. On prend le milieu de la zone de silence comme position du son minimum ([2]). Si R est la résistance intercalée dans la boite, a la longueur

---

(1) Il est bon de se placer au milieu du pont, parce que c'est dans cette position du curseur, que la précision de la lecture est maximum. Admettons que le fil soit parfaitement homogène et de section uniforme, sa résistance est proportionnelle à sa longueur et la formule 1) (v. p 66) peut s'écrire pour une règle de 1 000 millimètres de longueur

$$1 \text{ bis}) \qquad x = \frac{a}{1000 - a} R$$

L'erreur que l'on peut commettre sur x s'obtient immédiatement, en prenant la différentielle logarithmique.

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{1000 \, \Delta a}{a\,(1000 - a)} + \frac{\Delta R}{R}$$

L'erreur commise sur R ne dépend que de la boite de résistances utilisée. On a en général $\Delta R / R = 1/10^{-3}$ boîte industrielle, $\frac{1}{3} 10^{-3}$ étalon industriel, $\frac{1}{5} 10^{-3}$ boite de précision, 0 pour un étalon. C'est l'erreur commise sur a qui est la plus importante. En effet si nous apprécions 1 millimètre de la règle $\Delta a = 1$, le minimum de $u = 1\,000 / a\,(1\,000 - a)$ s'obtient en faisant $a = 500$ et $u =$ alors $1/250$. C'est donc l'erreur minimum qu'on peut commettre sur x. Voilà pourquoi on recommande de se placer autant que possible au milieu de la règle. En pratique on peut opérer entre 300 et 700 sans augmenter sensiblement l'erreur qui varie alors entre 1/210 et 1/250. Au-delà, les erreurs augmentent rapidement. C'est pourquoi on se contente souvent d'une règle de 40 centimètres, plus maniable qu'un pont de 1 mètre, 30 centimètres de fil sont bobinés à chaque extrémité les 40 centimètres du milieu sont seuls tendus. Si l'on veut obtenir plus de précision, on prendra un pont de 10 mètres, pour lequel $u_{min} = 1/25\ 10^{-2}$. Là aussi, pour plus de commodité, si la résistance du fil de 1 mètre est x ohms, on met en série avant la règle 4,5 x ohms et après la règle 4,5 x ohms, on a ainsi un pont AB de 10 mètres dont on utilise que la partie centrale et qui ne tient pas plus de place

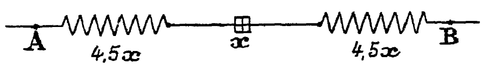


FIG. 32 *a*

qu'un pont de 1 mètre (Pour plus de détails, voir Ostwald, mesures physico-chimiques, éd.fr., p. 386.) Souvent on enroule le fil autour d'un cylindre, pour diminuer l'encombrement. La *Cambridge and Paul Cy* fabrique un tel appareil industriel, qui est très pratique. *(N. T.)*

(2) *Son minimum* : Lorsqu'on utilise un pont de Wheatstone en courant continu, avec un galvanomètre comme instrument de zéro, quand les résistances des branches s'équilibrent exactement, il ne circule aucun courant dans le galvanomètre. Il n'en est pas de même, en général, quand on emploie du courant alternatif. Le téléphone indique bien l'existence d'un son minimum, mais ce minimum n'est nul que rarement. C'est que l'équilibre des courants dépend ici non seulement des résistances R des branches, mais encore de leurs capacités C, de leurs self-induction L et des fréquences ω de la source de courant alternatif. On fait très simplement la théorie du pont en courant alternatif, en écrivant que l'équilibre est réalisé

de droite du fil, b celle de gauche ($b = 1.000 - a$ en général) et r la résistance de la solution de KCl, on a

$$r = R \frac{a}{b} = x \text{ ohms} \qquad [1]$$

On répète la mesure pour deux valeurs un peu différentes de R et on prend la moyenne des deux valeurs de r trouvées (1). — La résistance r d'un électrolyte est donnée d'une façon tout à fait générale par

$$r = \rho \frac{l}{s} \qquad [2]$$

où l est la longueur en centimètres, s la section en centimètres carrés, et ρ une constante à température donnée, dépendant de la nature et de la concentration de l'électrolyte, que l'on appelle la résistance spécifique. L'inverse de cette valeur $\frac{1}{\rho} = \kappa$, s'appelle la *conductivité spécifique*

$$\kappa = \frac{1}{w} \cdot \frac{l}{s} \qquad [3]$$

Pour notre électrolyte, la solution $n/50$ de KCl, κ est connue d'après les mesures précises exécutées surtout par Kohlrausch : elle s'élève à

pour les impédances imaginaires R_i, soit $(R_1)(R_4) = (R_2)(R_3)$ et que le pont se trouve alors réglé aussi pour les courants continus $r_1 r_4 = r_2 r_3$. Ce qui fait que dans le cas général on aura :

$$\frac{r_1}{r_3} = \frac{r_2}{r_4} = \frac{L_1\omega - \frac{1}{C_1\omega}}{L_3\omega - \frac{1}{C_3\omega}} = \frac{L_2\omega - \frac{1}{C_2\omega}}{L_4\omega - \frac{1}{C_4\omega}}$$

Donc le réglage étant réalisé pour une fréquence ω déterminée, ne peut l'être simultanément pour plusieurs fréquences superposées dans le courant de la bobine d'induction. On observera pratiquement un minimum et non un silence, le courant traversant le téléphone n'étant jamais nul. (V. Janet, *Électrotechnique générale*, 4e éd., t. II, p. 101).

Dans les mesures de résistances d'électrolytes, les selfs affectent surtout les fils de la boîte de résistances, les capacités sont distribuées un peu partout et deviennent gênantes dans le vase de mesure, surtout lorsque les solutions sont très résistantes (eau de conductibilité, liquide organique, etc...). En fait, la zone du minimum est très petite dans les mesures courantes et l'on déterminera sans difficultés des résistances de quelques ohms à quelques milliers d'ohms. Si le minimum est trop intense, on l'affaiblira en mettant en série avec le secondaire de la bobine, une résistance de quelques milliers d'ohms et on mettra à la terre l'un des pôles secondaires, pour éviter la charge statique du pont et du téléphone. Avec de fortes résistances, 10.000 ohms et plus, la zone du minimum peut atteindre plusieurs centimètres. On peut améliorer les lectures, en mettant un condensateur variable en dérivation sur la boîte de résistances, et en disposant le téléphone normalement au plan des spires de la bobine de Rumkorff, qu'on place bien symétriquement dans le montage et qu'on éloigne le plus possible. (V. *Kohlrausch und Holborn Leitvermögen der Elektrolyte*, p. 54 et suivantes. *N. du T.*)

(1) Voir les tables de $\frac{a}{1000 - a}$ à la fin du volume, p. 310. *(N. du T.)*

25° à 2,765 $10^{-3} \frac{1}{\Omega}$. Comme on a trouvé que r égal x ohms, on tire de l'équation 2)

$$\frac{l}{s} = 2{,}765\ 10^{-3}\ x = C\ cm^{-1}$$

Ainsi, nous avons trouvé par notre expérience le rapport des dimensions du conducteur qu'il n'était pas possible de déterminer directement. On appelle ce rapport la *capacité de résistance* du vase.

Expérience 12. Conductibilité spécifique de l'acide sulfurique à différentes concentrations

On mesure successivement, de la manière décrite plus haut, les résistances des mélanges d'eau et d'acide sulfurique concentré inscrits dans le tableau 1, et l'on porte les résultats obtenus dans la troisième ligne horizontale relative à r. Immédiatement après la mesure, on prélève 1 centimètre cube de la solution du vase de mesure et on titre avec une lessive de soude normale. Le nombre de centimètres cubes de liqueur titrée utilisée, est égal au nombre d'équivalents-grammes d'acide sulfurique, qui se trouvaient dans un litre de la solution mesurée. On inscrit alors dans la quatrième ligne les valeurs de la conductivité spécifique de chacune des solutions calculées d'après la formule

$$\varkappa = \frac{1}{r}\frac{l}{s} = \frac{1}{r} C \left(\text{ou plutôt } = \frac{1}{r}\ x\ 0{,}002765\right)$$

Les résultats sont portés dans un système de coordonnées, dans lequel on prend les nombres d'équivalents-grammes H^2SO^4 comme abcisses et la conductibilité spécifique comme ordonnées.

TABLEAU 1.

Centimètres cubes

H^2O H^2SO^4 concentré	20 0	18 2	16 4	14 6	12 8	10 10	8 12	6 14	4 16	2 18	0 20
Equiv. gr. H^2SO^4 par litre											
r											
$\varkappa$											

On obtient alors ainsi la *figure 33*.

Celle-ci montre visiblement que la conductibilité spécifique des solutions d'acide sulfurique augmente depuis une très petite valeur, pour les solutions très diluées, jusqu'à un maximum pour H^2SO^4 8 *n* et diminue pour l'acide sulfurique anhydre.

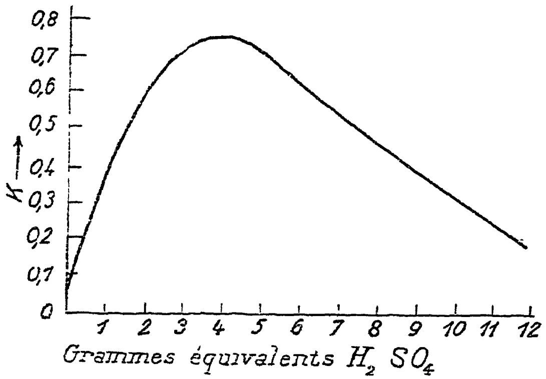


Fig. 33.

Expérience 13. Conductibilité moléculaire et équivalente, constante de dissociation de l'acide succinique [1]

On appelle *conductibilité moléculaire* la conductibilité que possède une solution d'un électrolyte dont l'unité de volume contient une *molécule* de l'électrolyte, lorsque cette unité de volume se trouve comprise entre des électrodes planes parallèles, distantes d'un centimètre.

Si $\varkappa$ est la conductibilité spécifique d'une solution qui contient une molécule d'électrolyte dissoute dans φ cm³, la conductibilité moléculaire est $\Lambda = \varkappa\,\varphi$.

La *conductibilité équivalente* se calcule d'après la même formule, mais φ signifie alors le nombre de centimètres cubes dans lequel 1 *équivalent-gramme* d'électrolyte est dissous.

Nous examinerons la conductibilité de solutions d'acide succinique à différentes concentrations. Comme il s'agit ici de solutions de résistances considérables, nous utiliserons le vase de la *figure 22 a*, page 41, à électrodes rapprochées, dont nous déterminerons d'abord la capacité de résistance par la méthode décrite page 64, soit C_1. — Ensuite on introduit dans le vase à conductibilité — naturellement préalablement nettoyé et séché — à l'aide d'une pipette de 10 centimètres cubes, exactement, deux fois 10 cm³ d'une solution *m*/10 d'acide succinique et on détermine la résistance. On retire alors avec la même pipette 10 centimètres cubes que l'on remplace avec une deuxième pipette, par 10 centimètres cubes d'eau, et, après avoir bien mélangé, on mesure

1) *Principes et Applications de l'Electro*, I, chap. IV, pages 79-93.

la résistance de cette solution 1/20 moléculaire. On continue de cette manière, en remplaçant toujours 10 centimètres cubes de la solution mesurée par 10 centimètres cubes d'eau, pour déterminer successivement la résistance de solutions 1/40, 1/80, 1/160, 1/320, 1/640, 1/1280, 1/2560 moléculaire. L'*eau de conductibilité* [1] utilisée pour la dilution se trouve en quantité suffisante dans un Erlenmeyer suspendu dans le thermostat et a pris, par conséquent, la température de 25° avant d'être utilisée à la dilution. Les résultats sont portés dans un tableau analogue au tableau 2.

TABLEAU 2.

Molécularité de la solution	φ	r	$\kappa = \frac{1}{r} C$	$\Lambda = \kappa\varphi$	$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$K = \frac{\Lambda^2 \, 1000}{\varphi(\Lambda_\infty - \Lambda)\Lambda_\infty}$
1/10	10 000					
1/20	20 000					
1/40	40 000					
etc.	etc.					

Les résultats montreront que la conductibilité spécifique κ n'est pas proportionnelle à la dilution, mais qu'elle diminue plus lentement (en d'autres termes par exemple, pour l'acide 1/10 moléculaire, κ devrait être deux fois plus grand que pour l'acide 1/20 mol.), et que Λ n'est pas constant, mais croît avec la dilution, quoique ce Λ soit la conductibilité qu'on observe quand le courant dispose toujours pour son transport d'une molécule-gramme dans un intervalle de 1 centimètre. On en conclut que ce n'est pas toujours la totalité de cette molécule-gramme, mais seulement une fraction, croissant avec la dilution, qui est utilisée pour le passage du courant. L'hypothèse de la dissociation électrolytique donne une explication de ce phénomène. Comme tout électrolyte, notre acide succinique en solution aqueuse, se décompose en ses ions

$$COOH.\ C^2H^4.\ COOH \rightleftharpoons COOH.\ C^2H^4COO' + H^{\cdot}$$

(1) On la prépare de la manière suivante. On distille au moins 5 à 10 litres d'eau distillée ordinaire, en condensant les vapeurs dans un réfrigérant en étain. Le distillat est recueilli dans un flacon bien propre en verre vert très résistant aux agents chimiques. A l'aide d'une trompe, on y fait barboter, pendant vingt-quatre heures au moins, un courant d'air ayant traversé un tube de 1 mètre de longueur et de 1,2 à 1,5 centimètre de large, contenant de la chaux sodée fraîche en grumeaux, retenue aux extrémités par deux tampons de ouate bien propre. On élimine ainsi, le plus qu'on le peut, l'acide carbonique dissous dans l'eau. Elle doit alors avoir une conductibilité de l'ordre de grandeur de 10^{-5} à 10^{-6} $1/\omega$.

Le flacon est fermé par un bouchon bien propre à deux trous, dans lesquels on enfonce deux tubes de verre absolument comme une pissette. Le tube où l'on souffle est muni d'un tube à chaux sodée, et la pointe de la pissette est fermée, quand on ne s'en sert pas, par un bout de tube à essai.

Cette décomposition n'est pas complète, mais réversible, c'est-à-dire qu'en solution pas très diluée, l'acide ne se dissocie pas totalement, mais seulement partiellement : il s'établit un état d'équilibre dans lequel l'acide non dissocié et ses ions existent côte à côte, dans un rapport constant déterminé. Cette décomposition progresse toujours de plus en plus, avec les dilutions croissantes, de telle sorte qu'il existe moins d'ions dans 10.000 centimètres cubes d'une solution 1/10 moléculaire, que dans 100.000 centimètres cubes d'une solution 1/100 moléculaire, quoique toutes les deux contiennent chacune une molécule d'acide. Puisque seuls, les ions interviennent pour le passage du courant, disposant chaque fois d'une molécule d'acide, pour parcourir une longueur d'un centimètre — la première fois en solution concentrée et la seconde en solution diluée — la conductibilité d'une de ces molécules, ou conductibilité moléculaire doit être plus grande dans ce dernier cas que dans le premier, parce qu'une plus grande fraction $= \gamma$ de cette molécule, est dissociée en ions : γ s'appelle le *degré de dissociation*. Ces phénomènes sont qualitativement les mêmes chez tous les électrolytes. Λ n'augmente pas proportionnellement à la dilution, mais plus lentement et atteint, pour une dilution infinie, une valeur maxima, qui est désignée par $\Lambda\infty$ et qu'*Ostwald* [1] indique être égale pour notre acide à 374. Pour une telle dilution, la dissociation est devenue complète :

$$\gamma = 1 \text{ et on a } \gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$$

A l'aide de cette $\Lambda\infty$ on calcule les quotients de la dernière colonne du tableau 2, pour différentes solutions diluées. Ils donnent presque une constante : c'est pourquoi on appelle ce quotient *la constante de dissociation* de l'électrolyte employé : c'est une expression numérique de l'affinité de l'acide. (Loi de dilution d'Ostwald.) (Extrait de F. **6**, 2 d.)

Généralisation [2] : On détermine d'une façon très générale la constante de dissociation d'un acide organique pour avoir une expression de son affinité, de sa force. Les mesures s'effectuent exactement de la même manière que pour l'acide succinique. Il faut seulement avoir grand soin, surtout avec les acides très peu solubles, d'employer de l'eau de conductibilité très pure et de tenir compte de sa conductibilité, d'après la relation

$$\varkappa_{\text{mesuré}} = \varkappa_{\text{acide}} + \varkappa_{\text{eau}}.$$

Pour pouvoir déterminer le coefficient de dissociation $\gamma = \dfrac{\Lambda}{\Lambda\infty}$, il faut

(1) Zeitschrift. f. physik. Chemie. **3**, 282. 1889).
(2) Addition du Traducteur.

pouvoir mesurer $\Lambda\infty$. Cette mesure est d'autant plus difficile (à cause de la grande résistance), que l'acide est plus faible, c'est-à-dire ne s'ionise totalement que pour une dilution plus élevée. Ce cas se présente fréquemment aussi ne détermine-t-on pas directement la $\Lambda\infty$ de ces acides. 1° Si le nombre d'atomes de l'acide est connu, on peut utiliser le tableau suivant (Ostwald), valable pour une température de 25°.

Acides à	12	atomes	$\Lambda\infty = 376$
—	15	—	$\Lambda\infty = 373$
—	18	—	$\Lambda\infty = 371$
—	22	—	$\Lambda\infty = 369$
—	25	—	$\Lambda\infty = 368$
—	30	—	$\Lambda\infty = 367$

2° On peut aussi s'appuyer sur la loi de Kohlrausch. Pour une dissociation totale, la conductibilité équivalente est égale à la somme des conductibilités ioniques (des mobilités du cathion et de l'anion).

$$\Lambda\infty_{acide} = l_{acide} + l_{H^\cdot} \quad (1)$$

Comme le sel d'une base forte est dissocié totalement pour une dilution beaucoup moins grande et que les mesures sont alors plus précises, puisque la résistance des solutions est plus faible, on déterminera le $\Lambda\infty$ du sel. Comme on a

$$\Lambda\infty_{sel} = l_{acide} + l_{Na^\cdot} \quad (2)$$

on en déduit :

$$\Lambda\infty_{acide} = \Lambda\infty_{sel} - l_{H} - l_{Na^\cdot}$$

et comme à 18° $l_{H^\cdot}$ et $l_{Na^\cdot}$ sont respectivement égales à 315 en 43,5, on a :

$$\Lambda\infty_{acide} = \Lambda\infty_{sel} + 271{,}5 \text{ à } 18° \quad (3)$$

Pour appliquer ce procédé, on neutralise donc à la phtaléine une solution titrée de l'acide, avec une lessive de soude pure, exempte de carbonate (soude du sodium), et on détermine la conductivité de solutions de dilutions croissantes de ce sel, exactement comme pour l'acide. On déterminera la $\Lambda\infty$ du sel et on appliquera la formule 3.

Ensuite, on calculera le coefficient de dissociation de l'acide $\gamma = \frac{\Lambda v}{\Lambda\infty}$ pour les différentes dilutions, puis la constante de dissociation

$$K = \frac{1000\ \Lambda^2}{\Lambda\infty(\Lambda\infty - \Lambda) v} = \frac{\gamma^2}{1-\gamma} \cdot \frac{1}{V}$$

V étant le volume en litres, qui contient la molécule-gramme, ou l'équivalent-gramme de l'acide. Nous donnons, à la fin du volume, des tables de l'expression $\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$ (v. p. 318 et 327) qui facilitent beaucoup ce calcul. On prendra la moyenne des valeurs de K ainsi déterminées.

Expérience 14. Application de la loi de Kohlrausch à la détermination de la solubilité des sels peu solubles (1)

Cette détermination peut se faire en appliquant la loi de Kohlrausch et supposant la dissociation totale. Le coefficient de dissociation de AgCl est donné par la relation

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty} = \frac{\Lambda}{l_{Ag^\cdot} + l_{Cl'}} = \frac{x\varphi}{l_{Ag^\cdot} + l_{Cl'}}$$

(1) Addition du Traducteur. (Princ. et Appl. de l'Élec. II, chap. XI, p. 403).

Si nous admettons que la dissociation est totale, la solubilité du chlorure d'argent sera donnée par la relation

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{\varkappa}{l_{\mathrm{Ag}^\cdot} + l_{\mathrm{Cl}'}} \text{ équivalents grammes par cm}^3. \qquad [1]$$

Pour déterminer la solubilité du chlorure d'argent, il suffit de déterminer $\varkappa$. On procèdera de la manière suivante : On préparera 1 gramme environ de chlorure d'argent, qu'on lavera à fond avec de l'eau de conductibilité. Puis on saturera avec ce chlorure d'argent 100 centimètres cubes d'eau de conductibilité, en agitant pendant une heure ou deux, au thermostat à 18°. Ensuite on déterminera successivement la conductibilité de l'eau et celle de la solution, dans un vase d'une capacité de résistance connue. En appliquant la formule

$$\varkappa_{\text{observé}} = \varkappa_{\text{eau}} + \varkappa_{\text{AgCl}}$$

on déterminera la conductibilité due au chlorure d'argent. On jettera la solution, on en repréparera une nouvelle avec le *même* chlorure d'argent et de l'eau bien pure et on répètera la détermination, jusqu'à ce que la valeur trouvée pour $\varkappa$ AgCl devienne constante. On opère ainsi parce que des traces d'impuretés contenues dans AgCl peuvent augmenter la conductibilité de la solution et fausser la mesure. On trouvera dans la table (p. 336), à la fin du volume, les mobilités des ions $Ag^\cdot$ et Cl'. Il suffira d'appliquer la formule (1) pour avoir la solubilité du chlorure d'argent, à la température considérée. On pourra transformer le nombre trouvé en grammes de chlorure d'argent pour 100 grammes d'eau.

Expérience 15. Étude de la constitution chimique à l'aide des mesures de conductibilité

Combinaisons nitrée et pseudo-nitrée (A. Hantzsch).

Solution : I. Solution 1/10 moléculaire de nitro-éthane (7 gr. 5 par litre), 30 centimètres cubes suffisent pour l'expérience.

II. Lessive de soude $n/10$.

III. Acide chlorhydrique $n/10$.

I et II ont été refroidies à 0°C avant de commencer l'expérience. On met 10 centimètres cubes de I dans le vase à conductibilité, pour mesures de grandes résistances (v. page 41, *fig. 22a*) et on en détermine grossièrement la résistance, qui doit être très grande. Le vase de mesure est alors placé dans une conserve remplie de glace pilée et d'eau. On y fait alors couler 10 centimètres cubes de II et on détermine, après avoir intimement mélangé les deux solutions, d'abord toutes les demi-minutes, plus tard toutes les une à deux minutes et, quand les variations deviennent faibles, toutes les dix minutes la résistance R, jusqu'à ce qu'elle soit devenue constante. On fera bien, avant de commencer cette expérience, de déterminer grossièrement la résistance d'un mélange de

10 centimètres cubes de I et de 10 centimètres cubes de II pour voir, approximativement, combien on doit intercaler d'ohms dans la boîte de résistances, pour une position déterminée du curseur sur le fil de mesure, quand le téléphone indique le minimum : on peut ainsi, dans l'exécution de la série de mesures définitives, faire une lecture aussitôt après mélange.

On porte ensuite le vase à conductibilité dans le thermostat chauffé à 25°. Quand la solution du vase a pris la température, on ajoute 10 centimètres cubes de III et on détermine, comme plus haut, la résistance à des intervalles de temps déterminés, jusqu'à ce qu'elle soit devenue constante. Enfin, le vase de conductibilité est nettoyé et l'on mesure à 25° la résistance d'un mélange de 10 centimètres cubes de II, 10 centimètres cubes de III et 10 centimètres cubes de H^2O.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4.

TABLEAU 3.

10 cm³ I + 10 cm³ II
Température 0°

Minutes après l'instant du mélange	R

TABLEAU 4.

(10 cm³ I — 10 cm³ II) — 10 cm³ III
Température 25°

Minutes après l'instant du mélange	R

R augmente dans les deux cas, respectivement la conductibilité diminue.

Explication. — Le nitro-éthane a pour formule de constitution $CH^3CH^2NO^2$, et ne possède en conséquence, aucun atome d'hydrogène remplaçable par un métal. Malgré cela il se transforme en une combinaison sodée de constitution probable $C^2H^4.NO^2Na$, lorsqu'on le met en contact avec une quantité suffisante de lessive de soude. C'est pourquoi l'on suppose qu'il peut exister une forme isomère du nitro-éthane, le pseudo-nitro-éthane $CH^3.CH = NOOH$, qui peut alors présenter un sel de soude. Cette pseudo-forme n'appartient pas au nitro-éthane dissous dans l'eau pure, autrement il devrait conduire le courant comme un acide, tandis qu'il est établi que c'est pratiquement un

non conducteur. Sous l'influence de la lessive de soude, les deux phénomènes suivants doivent se passer :

$$CH^3.CH^2NO^2 \longrightarrow CH^3.CH = NOOH \qquad (a)$$

$$CH^3.CH^2 = NOOH + Na\,OH \longrightarrow CH^3.CH = NOONa + H^2O \quad (b)$$

Le phénomène de neutralisation *b)* se produit instantanément, conformément à l'expérience : si c'était le cas aussi pour la transformation *a)*, alors le mélange en quantités équivalentes de nitro-éthane et de lessive de soude devrait posséder une résistance invariable, savoir celle d'une solution équivalente de nitro-éthanate de soude. Mais notre expérience nous enseigne qu'elle augmente. Ceci ne peut s'expliquer que si *a)* n'est *pas* instantané. Alors, à chaque instant, il ne doit disparaître qu'autant de NaOH qu'il s'est transformé de nitro-éthane en pseudo-nitro-éthane : aussi longtemps que cette dernière transformation n'est pas complète, un mélange de soude et de nitro-éthane sodé n'atteint pas la résistance d'une solution de nitro-éthane sodé pur, quand la transformation est totale, parce que la soude, à cause de la grande mobilité des ions OH', possède une faible résistance.

D'un autre côté, ajoutons à une solution de nitro-éthane sodé pur une quantité équivalente d'HCl, les deux réactions suivantes se passeront successivement :

$$CH^3.CH = NOONa + HCl \longrightarrow NaCl + CH^3.CH = NOOH \quad (c)$$

$$CH^3.CH = NOOH \longrightarrow CH^3.CH^2.NO^2 \qquad (d)$$

c) se produit instantanément, mais pas *d)*. Nous avons alors, au moment du mélange, une solution de NaCl et de pseudo nitro-éthane, en quantités équivalentes. Ce dernier, qui possède comme acide une certaine conductibilité, mais faible, se transforme avec le temps en nitro-éthane non conducteur, tandis que la concentration du NaCl ne se modifie pas. Pour cette raison, la conductibilité du mélange doit diminuer, la résistance augmenter avec le temps, jusqu'à une valeur maxima constante, savoir celle de la solution de NaCl produite, quand la réaction est complète. Cette valeur doit être égale à celle que nous mesurons sur la solution obtenue par mélange de 10 centimètres cubes H²O, 10 centimètres cubes NaOH *n* /10 et 10 centimètres cubes d'HCl *n* /10.

Dans la transformation

$$CH^3.CH^2.NO^2 \underset{d)}{\overset{a)}{\rightleftarrows}} CH^3.CH^2.NOOH$$

a) se produit plus vite que *d)* à la même température. C'est pourquoi nous exécutons la première expérience à 0°, la deuxième à 25°.

Expérience 16. Titrimétrie conductimétrique

Remarque préliminaire. — Sous cette dénomination, on entend l'emploi en titrimétrie de la conductibilité électrique comme indicateur. Elle peut servir pour doser une substance A, dans le cas où sa solution présente par adjonction d'une substance B, une variation soudaine de conductibilité, dès que le rapport de B à A dépasse une valeur déterminée. Supposons, par exemple, qu'une solution diluée d'un électrolyte d'ion $A^{\cdot}$ et B' réagisse avec une solution concentrée d'un électrolyte, également très dissocié en ses ions $C^{\cdot}$ et D', d'après l'équation

$$A^{\cdot} + B' + C^{\cdot} + D' = AD + B' + C^{\cdot}$$

dans laquelle AD représente une substance difficilement soluble, ou une combinaison non, ou au moins extrêmement peu dissociée, de sorte que la somme des ions positifs et négatifs et partant la conductibilite ne variera pas, aussi longtemps que le deuxième électrolyte ne sera pas en excès, lorsqu'on suppose que la dilution qu'il produit est négligeable. Mais à partir du moment où celui-ci est en excès, la quantité des ions inutilisés pour AD, croît à mesure que nous ajoutons le deuxième électrolyte et la conductibilité augmente, elle aussi, à partir de ce point.

Nous titrerons, d'après cette méthode, une base par un acide, NaOH avec HCl. Il s'agit ici de la réaction

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = H^{2}O + Na^{\cdot} + Cl'$$

dans laquelle l'ion hydroxyle et l'ion hydrogène s'associent pour former de l'eau pratiquement non dissociée.

La lessive de soude contient, à côté des ions $Na^{\cdot}$, non modifiés par la réaction, les ions OH', se combinant rapidement. Ceux-ci sont détruits par les ions $H^{\cdot}$ de l'addition progressive d'acide chlorhydrique et remplacés de plus en plus par les ions Cl', faiblement mobiles, ce qui fait peu à peu apparaître une quantité équivalente de NaCl, mauvais conducteur, à la place de NaOH très conductrice ; donc la conductibilité doit diminuer. Lorsque la base est exactement saturée par la quantité équivalente d'acide, l'acide ultérieurement ajouté ne se combine plus, des ions libres $H^{\cdot}$ de haute mobilité apparaissent et la conductibi-

lité doit croitre à nouveau. Au point neutre, la conductibilité doit donc présenter un minimum, qui peut servir à indiquer la fin du titrage.

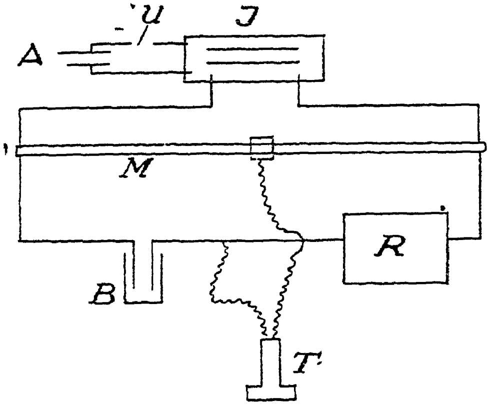
Exécution de l'expérience :

Solution : I. Lessive de soude $n/10$.

II. Acide chlorhydrique $n/10$.

On détermine le titre de l'acide chlorhydrique à la manière ordinaire, avec 10 centimètres cubes de lessive de soude et le méthylorange comme indicateur.

Schéma de montage 7 a.



A Un élément d'accumulateur.
I Bobine d'induction (p. 41).
U Interrupteur (p. 13).
M Pont de Kohlrausch (p. 41).
R Boîte de résistances (p. 39).
T Téléphone (p. 41).
B Bécher de titrage *(fig. 33 a)*.

Le dispositif de titrage, *figure 33a*, se compose d'un bécher B, d'environ 200 centimètres cubes, d'un agitateur en verre *r*, qui est actionné par le moteur *m*, d'une burette de 50 centimètres cubes, divisée en 1/10 centimètre cube (maintenue par le support *st)*, avec un tube abducteur capillaire *c*, et une pince de Mohr *f* [1], à commande à distance *z*, enfin des électrodes *e* qui sont maintenues par le support *st*. Il est installé sur un tabouret un peu bas — afin de ne pas avoir à se tenir trop haut, pour faire les lectures sur la burette — qu'on place à côté d'une table plus élevée, sur laquelle on peut disposer les appareils nécessaires à la mesure de la conductibilité (p. 76, *schéma 7 a)*. Grâce à ce montage ramassé, on peut faire les lectures sur la burette, tout en restant assis devant la règle du pont de Kohlrausch.

FABRICATION DES ÉLECTRODES *e* : Par économie on soude deux bouts de fil de platine (de 4 centimètres de long et de un demi-millimètre de dia-

(1) V. page 130.

mètres, chacun à un long fil de cuivre. On les soude ensuite au voisinage du cuivre, chacun dans un tube de verre étroit g, en laissant dépasser les fils de platine. On place ensuite les deux tubes l'un à coté de l'autre, et on les réunit par un anneau i de caoutchouc solide, ou de tout autre manière, de façon qu'ils forment un tout rigide. Ensuite on soude ensemble les extrémités des fils de platine, par une perle de verre p, sans que les fils viennent en contact électrique. Afin que ceux-ci ne se touchent pas, on les écarte l'un de l'autre ; ils forment alors une sorte de boucle. On fixe les fils de cuivre, qui dépassent à l'autre bout des tubes de verre, aux deux bornes c, qui sont enfoncées sur la barre q du T en substance non conductrice, fixée au support st_1. Les électrodes doivent être platinées avant de s'en servir (v. page 15).

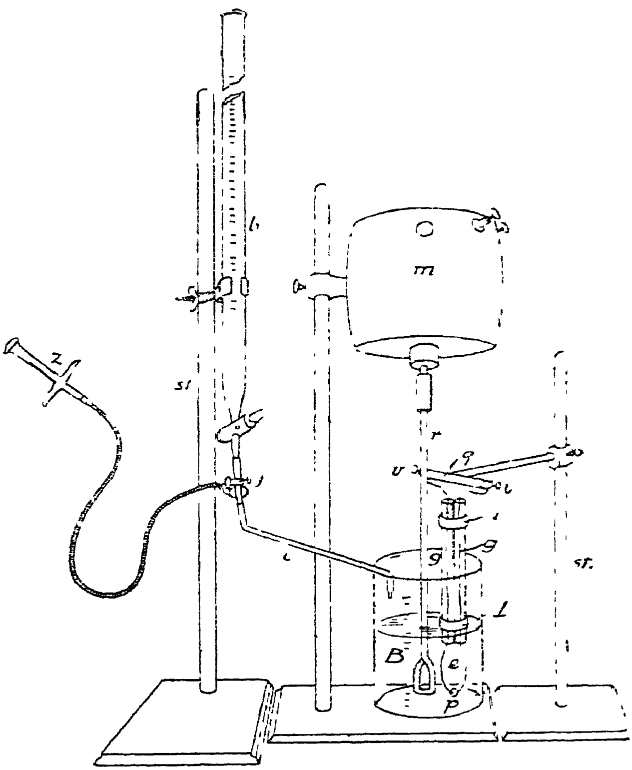


Fig. 33 a

L'appareil étant monté, on remplit la burette b d'HCl n/10 et on l'ajuste, puis on fait couler dans le bécher B 100 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes NaOH n/10. La solution doit noyer complètement les électrodes et atteindre au moins les soudures, dans le cas contraire, on ajoute encore de l'eau.

Après avoir mis en marche l'agitateur et la bobine, on place le contact glissant au milieu de M (*schéma 7 a*), on tient le téléphone à l'oreille de la main gauche, et on intercale dans R une résistance suffisante

pour avoir approximativement le son minimum. Puis on cherche le minimum, en déplaçant le curseur et l'on note la position du curseur à l'extinction. La règle, sur laquelle le fil de mesure est tendu, doit être solidement vissée à la table. On prend alors de la main la poignée z (sans éloigner le téléphone de l'oreille), qui commande la pince de Mohr f — la burette doit être placée de manière qu'on puisse faire les lectures à distance de l'endroit où l'on est assis — et l'on fait couler 1 centimètre cube de liqueur titrée. On remarque immédiatement un accroissement du son, on fait glisser de nouveau le contact jusqu'au minimum et l'on note sa position. On continue ainsi, et l'on trouve que tandis qu'au début on devait déplacer le contact vers la droite, pour obtenir le son minimum, il faut plus tard le déplacer vers la gauche. On arrête l'expérience quand on a fait le déplacement vers la gauche sur quelques centimètres.

On rassemble les lectures dans un tableau analogue au tableau 4 *a*.

TABLEAU 4 *a*.

Centimètres cubes HCl ajoutés	Position du contact glissant en millimètres
0	
1	
2	
etc.	

On utilise les résultats pour la construction d'un graphique dans lequel on porte les centimètres cubes HCl en abscisses, les positions du contact glissant en ordonnées. En joignant les points, on obtient deux courbes, dont les prolongements dans le sens convenable, se coupent en un point. L'intersection avec l'axe de la perpendiculaire abaissé de celui-ci sur l'axe des abscisses, indique le nombre de centimètres cubes d'HCl qui furent nécessaires pour le titrage de la soude employée. La *figure 33b* représente les résultats obtenus dans une expérience analogue.

On se rendra compte ensuite, si le résultat coïncide avec celui obtenu par la méthode ordinaire, au début de l'expérience, et l'on comparera la durée des deux procédés.

Explication. — La position des électrodes ne doit pas se modifier pendant la durée d'une expérience, ce qui est obtenu au moyen du mon-

tage indiqué plus haut. La température, elle aussi, ne doit pas varier beaucoup.

Comme l'exécution d'un titrage ordinaire avec un indicateur coloré est plus simple, la méthode conductimétrique ne s'impose que pour les solutions colorées, dans lesquelles on ne peut distinguer le virage de l'indicateur.

D'ailleurs nous déterminons par cette méthode le point, pour lequel les ions H' et OH' ont même concentration que dans l'eau, le « point neutre ». Mais nous voulons savoir, dans le titrage des acides et des bases

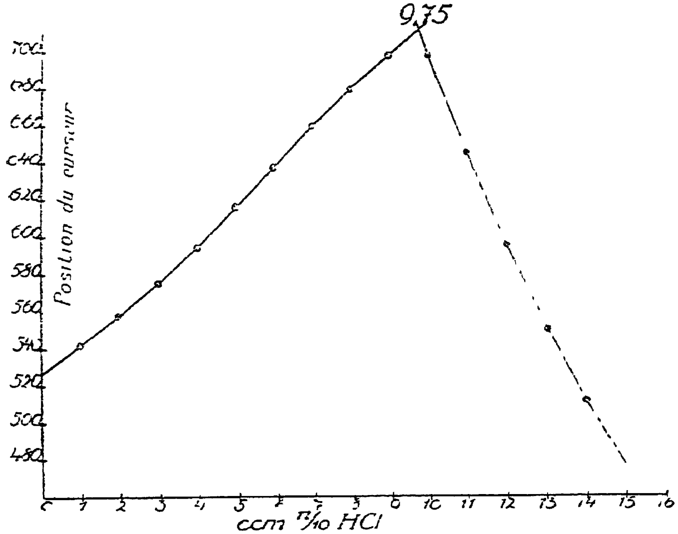


Fig. 33 *b*

le point où l'acide et la base sont équivalents, « le point d'équivalence ». Ces deux points ne coincident que chez des acides et des bases ayant même degré de dissociation, ce qui limite pratiquement l'emploi de la méthode. Mais la notoriété qu'on lui a fait vient, comme nous l'avons mentionné dans la remarque préliminaire de ce qu'elle est utilisable pour d'autres réactions et peut, dans certaines circonstances, rendre de grands services là où les méthodes ordinaires sont inutilisables.

Sixième Manipulation. — Forces électro-motrices

§ a) *Détermination de la force électro-motrice (F. É. M.) par la méthode d'opposition de Poggendorf*

Expérience 17. Mesure à l'aide du potentiomètre à fil, galvanomètre et voltmètre *

(F. I, 2.) (1)

On construit les éléments suivants :

1° *L'élément Bunsen :* On place un zinc cylindrique amalgamé dans une conserve contenant de l'acide sulfurique à 8-10 %. Dans celle-ci on place concentriquement un vase poreux rempli d'acide nitrique à 65-70 %, dans lequel plonge une lame de charbon.

2° *L'élément Leclanché :* Un crayon de zinc amalgamé baigne dans la solution à 10 % de sel ammoniac d'un vase qui contient un poreux rempli de bioxyde de manganèse et de charbon pressé et une lame de charbon comme électrode.

3° *L'élément Daniell :* Dans une conserve en verre remplie d'une solution de sulfate de cuivre à peu près normale, on place une lame de cuivre enroulée en cylindre. Concentriquement à celle-ci, on dispose un vase poreux, rempli d'une solution à peu près normale de sulfate de zinc, dans laquelle plonge un crayon de zinc.

La F. É. M. de chacun de ces éléments est déterminée d'après la méthode d'opposition de Poggendorf, avec le dispositif suivant :

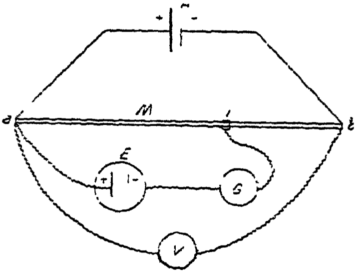


Schéma du montage 8.

M Potentiomètre à fil (v. p. 41), avec contact glissant ; court-circuité sur

A Un accumulateur (au plomb).

E Élément galvanique dont on mesure la F. É. M. = à E.

G Galvanomètre.

V Voltmètre 0 à 3 volts.

L'élément E et l'accumulateur A sont montés en opposition, et l'on fait glisser le curseur *i*, de manière que le galvanomètre G ne donne

(1) Princ. et App. de l'Élec. I, chap. VI, § 4, p. 127.

aucune déviation; il ne passe alors aucun courant par aE Gi, et la F. É. M. de l'élément E est exactement compensée par la chute de potentiel de a à $i = \varepsilon\ (a - i)$. D'où $E = \varepsilon\ (a - i)$.

Si l'on désigne par $\varepsilon\ (a - b)$ la chute de potentiel correspondant à la distance de a à b et les résistances entre a et i et entre a et b respectivement par $r\ (a - i)$ et $r\ (a - b)$, on obtient la relation

$$\frac{\varepsilon\ (a - b)}{\varepsilon\ (a - i)} = \frac{r\ (a - b)}{r\ (a - i)}$$

Si le fil du potentiomètre est rigoureusement uniforme et homogène, les longueurs du fil entre a et i, et a et b, étant respectivement : $l\ (a - i)$ et $l\ (a - b)$, on a

$$\frac{l\ (a - b)}{l\ (a - i)} = \frac{r\ (a - b)}{r\ (a - i)}$$

et

$$\frac{\varepsilon\ (a - b)}{\varepsilon\ (a - i)} = \frac{l\ (a - b)}{l\ (a - i)}$$

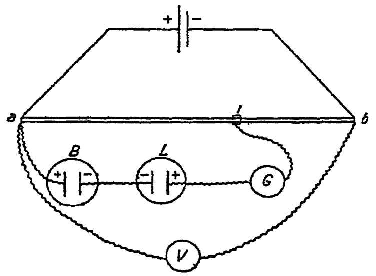
$\varepsilon\ (a - b)$ est donné par le voltmètre et est égal à V. On a alors

$$\varepsilon\ (a - i) = V\ \frac{l\ (a - i)}{l\ (a - b)} = E$$

Si le fil du potentiomètre possède une graduation exacte, on obtient la F. É. M. cherchée en multipliant l'indication du voltmètre par le rapport des longueurs, pour lesquelles la compensation est obtenue.

On commence d'abord par déterminer de cette manière les F. É. M. des éléments *Leclanché* et *Daniell.*

Schéma du montage 9.



Dans le montage utilisé, on appelle A la F. É. M. de compensation. Celle-ci doit être toujours plus grande que celle de l'élément à mesurer. Or l'élément Bunsen possède une F. É. M. très voisine de celle de l'accumulateur. Pour la déterminer, nous devrions prendre comme F. É. M. compensatrice deux accumulateurs, ce qui produirait un chauffage intense, exagéré du fil du potentiomètre. C'est pourquoi on utilise le dispositif suivant :

On oppose à l'accumulateur A, dans le circuit du galvanomètre,

l'élément *Bunsen* B de F. É. M. = B et l'élément *Leclanché* L, de F. É. M. = — L. On fait glisser le curseur de telle sorte que le galvanomètre n'indique aucune déviation, on a alors

$$B - L = V\frac{l\,(a-i)}{l\,(a-b)}; \qquad B = V\frac{(a-i)}{(a-b)} + L$$

Expérience 18. Tension aux bornes *

(F. 1, 2)

La *figure 34* représente une forme un peu modifiée de l'élément Daniell.

G et G_1 sont deux cols droits, de 50 centimètres cubes de capacité environ. L'un contient une solution normale de sulfate de cuivre et un crayon de cuivre, l'autre une solution normale de sulfate de zinc et un crayon de zinc. Les liquides sont reliés électrolytiquement par un siphon H (v. p. 21), rempli d'une solution saturée de sulfate de potassium.

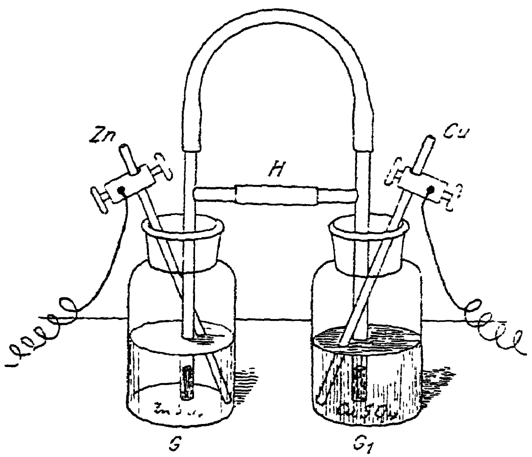


Fig. 34.

Cet élément *Daniell* D_2 se distingue de l'élément D_1 utilisé dans l'expérience 17, principalement en ce que chez lui les deux solutions sont reliées par le tube long et étroit du siphon et chez D_1 par les canaux courts et innombrables du poreux. C'est pourquoi la résistance intérieure de D_2 est essentiellement plus grande que celle de D_1.

Si l'on détermine la F. É. M. de D_2 de la même manière que dans l'expérience 17, la valeur trouvée sera approximativement la même que celle de D_1, parce que dans les deux éléments, le phénomène chimique qui conditionne cette F. É. M. est le même. Mais si l'on intercale directement une fois D_1 et une fois D_2 sur le même voltmètre de faible résistance intérieure, les indications ne coïncideront pas ; D_2 donnera lieu à une plus faible déviation. Cela vient de ce qu'un voltmètre n'indique

pas en réalité la F. É. M., mais seulement la différence de potentiel qui est utilisée, quand le courant passe d'une borne à l'autre de l'instrument, à travers les spires de fils de ses bobines.

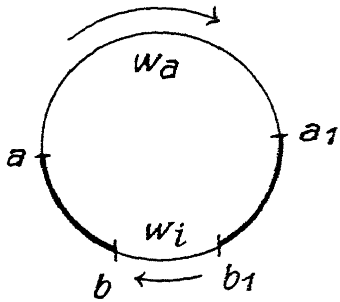


Fig. 35

On appelle celle-ci la tension aux bornes T. On entend par tension aux bornes d'un élément la traction de la F. É. M. qui peut être utilisée extérieurement.

Quand l'élément *Daniell* est relié au voltmètre, il se produit un circuit. Supposons que ce circuit soit représenté par la *fig.* 35.

Soit a et a_1, les deux bornes du voltmètre, b et b_1 les deux pôles de l'élément Soit w_a la résistance du voltmètre, w_i celle de l'élément, celle des fils de connexion est pratiquement nulle. Le courant i qui circule dans circuit total est exprimé par $i = \frac{\text{F. É. M.}}{w_a + w_i}$ ampères. Une partie de la F. É. M. $\text{T} = i w_a$, est employée par le courant allant de a à a_1 pour surmonter la résistance w_a, le reste $e = i w_i$, par le courant allant de b à b_1 pour surmonter la résistance w_i, elle est toujours perdue sous forme de chaleur.

On a d'après cela : $\text{F. É. M.} = e + \text{T}$, ou $\text{T} = \text{F. É. M.} - i w_i$.

et

$$\frac{\text{T}}{\text{F. É. M.}} = \frac{i w_a}{i (w_i + w_a)}.$$

$$\text{T} = \text{F. É. M.} \ \frac{w_a}{w_a + w_i} = \text{F. É. M.} \ \frac{1}{1 + \frac{w_i}{w_a}}$$

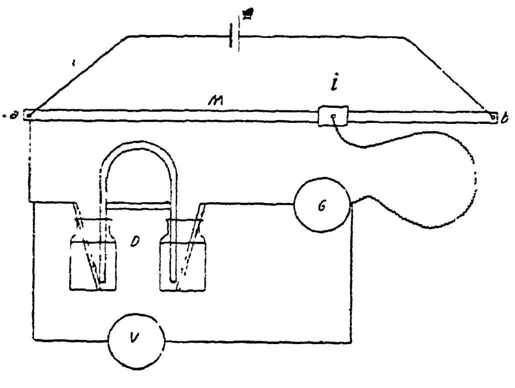
Le voltmètre qui ne mesure que T, doit indiquer, pour D_2, une différence de potentiel beaucoup plus petite que la F. É. M., si sa résistance w_a n'est pas grande par rapport à celle de l'élément w_i. Pratiquement on peut, comme chez D_1, déterminer approximativement la F. É. M. de l'élément employé, avec un voltmètre, parce qu'alors la résistance de celui-ci est grande, vis-à-vis de celle de l'élément.

La F. É. M. n'est donnée exactement par un voltmètre, que si l'élé-

ment intercalé dans le circuit du voltmètre ne débite aucun courant.

On y arrive par le dispositif suivant :

Schéma du montage 10.



On fait glisser le curseur *i* de gauche à droite, jusqu'à ce que le galvanomètre G n'indique aucun courant. Le courant qui va de *a* à *i* à travers M, est poussé par la même tension que celui qui va de *a* à *i*, à travers V. Cette tension est indiquée par le voltmètre V. Mais elle est aussi égale à la F. É. M. de l'élément *Daniell*, car celle-ci est exactement compensée, quand il ne passe aucun courant dans G. Donc dans ce cas, le voltmètre indique aussi la F. É. M. de l'élément *Daniell*. Le courant, qui est évidemment ici aussi nécessaire pour faire dévier le voltmètre, n'est pas débité par D, mais par A.

Le dispositif *du montage 10* se distingue uniquement de celui de *8* en ce que le voltmètre n'est pas intercalé entre *a* et *b*, mais entre *a* et *i*. D'après le Nº *8* nous devons multiplier l'indication du voltmètre par le rapport $\frac{a - i}{a - b}$ des longueurs des fils, pour obtenir la F. É. M., d'après le Nº *10*, au contraire, nous lisons directement la F. É. M. Cette lecture est naturellement plus simple et aussi plus précise, parce qu'elle ne dépend pas, comme celle du Nº *8*, des erreurs de graduation de fil du potentiomètre. Si toutefois, dans l'expérience 17, on utilise le montage du Nº *8*, c'est pour se familiariser avec le principe de la méthode de compensation.

Expérience 19. Mesure à l'aide d'une boîte de résistances à décades, l'électromètre capillaire et l'élément normal *

(F. 8, 2.)

Dans l'application de la méthode de compensation suivie pour les expériences 17 et 18, la précision de la mesure dépend de celle des indica-

tions du voltmètre. Mais l'on peut s'en abstraire, si l'on utilise comme tension normale un élément galvanique, qui, si on l'a construit d'après des conditions déterminées, possède aussi une F. É. M. entièrement déterminée et connue exactement. On détermine alors la différence de potentiel des extrémités du fil du potentiomètre, non avec le voltmètre, mais avec cet élément normal. Pour que celle-ci reste constante pendant la mesure de la F. É. M. de l'élément inconnu, le fil du potentiomètre doit présenter une résistance considérable. On y arrive avec la boite à décades d'*Otswald*. C'est aussi un potentiomètre à fil, mais qui n'est pas déployé en ligne droite, sur toute sa longueur, mais enroulé en petites bobines de résistances-unités déterminées. Par conséquent, dans ce montage particulier, la différence de potentiel nécessaire à la compensation, ne varie pas d'une manière continue, mais par bonds discontinus. De plus, comme instrument de zéro, on utilise, au lieu du galvanomètre, un électromètre de Lippmann.

L'accumulateur A est connecté aux deux bornes *c*, *c* de la boite, de sorte qu'il est court-circuité sur la résistance totale. Comme cette dernière est de 1.000 ohms et que la F. É. M. de l'accumulateur s'élève à environ 2 volts, il ne passe, d'après la loi d'OHM, $Ampère = \frac{Volt}{Ohm}$, qu'un courant d'environ 2 milliampères (on peut ne pas tenir compte de la faible résistance intérieure de l'accumulateur, pour cette évaluation approximative de l'intensité du courant). On peut, par conséquent, laisser continuellement l'accumulateur en circuit pendant l'expérience.

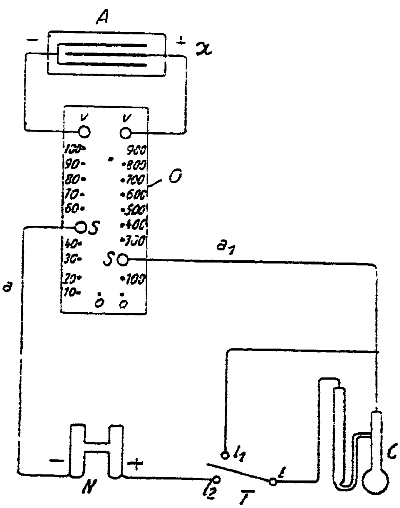


Schéma du montage 11.

O Boîte à décades d'Ostwald (v. *fig* 21, p. 40).

C Électromètre capillaire avec manipulateur (v. *fig* 15 et 16, p 32 et 34).

A Un accumulateur.

N Élément normal au cadmium (*fig.* 7, v p. 20).

Une différence de potentiel déterminée E, existe alors entre les deux bornes extrêmes r, r.

Nous déterminerons d'abord celle-ci, en opposant au courant de l'accumulateur, qui sort des deux fiches s s, la F. É. M. connue de 1,0183 volt de la pile Weston N et l'on détermine la résistance r qui doit exister entre les deux bornes, quand il ne passe aucun courant dans le circuit dérivé de l'électromètre. On a alors $E = \frac{1.000 \times 1.0183}{r}$.

L'électromètre est, en général, court-circuité par le manipulateur T, lorsque i est réuni avec i_1, mais le courant de a a_1 est interrompu. Si la clé du manipulateur est baissée, la liaison de i avec i_1 est interrompue, celle de i et i_2 établie et le courant possible de a passe par l'élément normal et l'électromètre, dont le ménisque monte ou descend dans le capillaire. Ces dépressions sont observées avec une lunette, et peuvent être mesurées sur le micromètre oculaire.

L'une des deux fiches s sert pour les dizaines d'ohms de la boite à décades, l'autre pour les centaines. On la place d'abord dans les trous correspondant à zéro et l'on observe, dans un essai très *bref*, dans quelle direction le ménisque dévie. On enfonce alors la fiche des centaines dans le trou de 100 ohms et l'on observe la déviation, ensuite dans le trou de 200 ohms et l'on observe à nouveau, ainsi de suite, jusqu'à ce que la déviation se fasse en sens opposé. On recule alors la fiche d'un trou et l'on procède ensuite de la même manière avec la fiche des dizaines. Admettons que la fiche des centaines soit enfoncée dans le trou de 400 ohms et que le changement de signe de la déviation de l'électromètre se fasse quand la fiche des dizaines passe de 80 à 90 ohms, alors la résistance, qu'il devrait y avoir entre les deux fiches pour que l'électromètre ne présente aucune déviation, est comprise entre 480 et 490 ohms. Nous la trouverons de la manière suivante. Si par exemple la déviation pour 480 ohms s'élève à 6 divisions de l'échelle, dans une direction, et pour 490 ohms à 12 dans l'autre, alors 18 divisions de l'échelle correspondent à 10 ohms, 6 à 3,3 ohms et la résistance cherchée est égale à 483,3 ohms. Si pour cette résistance l'électromètre ne dévie pas, il ne passe aucun courant entre les deux conducteurs partant de a a_1, il y a entre les extrémités de la résistance 483,3 ohms de la boite, une chute de potentiel qui est égale

à la F. É. M. de l'élément normal = 1,0183 volt, et pour 1.000 ohms une F. É. M. égale à

$$\frac{1{,}000 \times 1{,}0183}{483{,}3} = 2{,}1068 \text{ volts.}$$

Celle-ci est alors la tension E aux bornes extrêmes *r. r.* On mesure maintenant avec le même dispositif la F. É. M. inconnue de l'élément galvanique, d'après ces règles précédentes.

Nous intercalerons, par exemple, l'élément *Daniell*, dessiné dans la *figure 34*, déjà mesuré une fois, à la place de l'élément normal N. représenté dans le *montage 11*, le pôle positif Cu contre le pole positif (PbO^2) de l'accumulateur et nous compenserons sa F. É. M. de la même manière en déplaçant les fiches. S'il faut *y* ohms pour obtenir l'équilibre de courant à l'électromètre, la F. É. M. de l'élément Daniell est

$$\frac{yE}{1.000} \text{ volts.}$$

§ b) *Niveaux potentiels ou potentiels d'électrodes*

Schéma de montage 11, p. 85.

α) La force électromotrice est égale à la différence de potentiel électrode solution

Expérience 20 × [1]

(F 8, 5.)

On détermine d'abord, à l'aide de l'élément normal, la tension aux bornes *r r*, comme dans l'expérience 19. Ensuite, on intercale, au lieu de l'élément normal, un élément de l'espèce suivante :

$$Hg \mid Hg^2Cl^2, \; KCl n, — CuSO^4 n \; Cu$$

qu'on construit en reliant, au moyen d'un siphon électrolytique, le col droit contenant $CuSO^4$ et le crayon de cuivre de l'expérience 18, *figure 34* (p. 82), avec l'électrode normale (voir p. 21, *fig. 8*). On détermine, par opposition, la F. É. M. de l'élément, ainsi préparé, exactement comme pour l'élément Daniell de l'expérience 19.

On ne sait d'abord rien sur la direction du courant dans ce nouvel élément, c'est-à-dire on ne sait pas si l'on doit opposer le cuivre ou le mercure au pôle + de l'accumulateur. Mais on lève aisément l'ambiguïté, car dans le procédé d'opposition, on ne peut observer le renver-

(1) *Principes et Applications de l'Electro*, I, chap. VI, § 4, p. 120-133.

sement du sens du courant à la compensation, que lorsque les pôles de même nom sont opposés (inversion du sens de la déviation de l'électromètre) et pas dans l'autre cas.

On observera alors que le pôle du cuivre doit être opposé au pôle + de l'accumulateur, donc que le cuivre est positif, par rapport au mercure de l'électrode normale. Or puisque toute force électromotrice se compose des deux différences de potentiel, qui apparaissent aux endroits du contact métal/solution (on peut, pour commencer, faire abstraction des chaînes liquides et des éléments de concentration) et que la solution opposée est plus fortement chargée que le métal, la *solution* au pôle du cuivre est négative, par rapport à la *solution* au pôle du mercure de l'électrode du calomel.

On ne peut pas mesurer la différence de potentiel à la couche de contact métal/solution, mais on peut toujours mesurer la différence entre deux de ces potentiels métal/solution, de même qu'on ne détermine, en toute rigueur, que des différences de températures. De même qu'on désigne improprement par température d'un corps, la « distance » de sa température à celle d'un deuxième corps, prise arbitrairement pour zéro, on appellera improprement tension ou *potentiel* d'une combinaison métal solution ou électrode, la différence de sa différence de potentiel vis-à-vis d'une autre et prise arbitrairement (comme origine égale à zéro) et on affectera sa valeur numérique du signe de la charge du métal. D'après cela, il est clair que le potentiel d'une même électrode est différent de celui de l'électrode prise pour zéro. En pratique, on emploie deux électrodes origine : l'électrode à gouttes (1) et l'électrode à hydrogène H^2/SO^4H^2n. Le potentiel rapporté à la première s'appelle le potentiel absolu, on le désigne par ε_a, le potentiel rapporté à la deuxième, est le potentiel relatif, on le désigne par ε_h. Entre les deux, il y a la relation

$$\varepsilon_h = \varepsilon_a - 0{,}277 \text{ volt.}$$

Pour notre électrode normale $\varepsilon_a = +0.560$ volt, donc $\varepsilon_h = +0{,}283$ volt. Supposons maintenant que nous ayons trouvé 0,021 volt pour F. É. M. de notre chaîne : $Hg/Hg^2Cl^2/KCl\text{-}n$ — $CuSO^4\text{-}n/Cu$, et soit ε_a le potentiel de $Cu/CuSO^4n$, puisqu'il est positif vis-à-vis de celui de l'électrode normale $\varepsilon_a = +0{,}56 + 0{,}021 = +0{,}581$ et $\varepsilon_h = +0.304$ volt.

(1) Le niveau potentiel de l'électrode à gouttes est déterminé par la différence de potentiel qui s'établit entre un filet de Hg, qui se forme et s'écoule en gouttelettes au sein de l'eau acidulée, et une grosse masse de Hg placée dans la solution. V. (F. 8, 5) et Bouasse, Cours de Mag. et d'Élec. III p. 375. (N. du T.)

Relions maintenant de nouveau le col droit qui contient la solution de sulfate de zinc et le crayon de zinc (*Fig. 34*, p. 82) par un siphon électrolytique, avec l électrode normale, et déterminons la F. É. M. de la chaîne

$$Hg\ Hg^2Cl^2,\ KCl\,n - ZnSO^4n\ \ Zn$$

Ici on doit opposer le pôle du zinc au pôle — de l'accumulateur. Donc le potentiel de $ZnSO^4$-n est négatif par rapport à l'électrode normale. Supposons que nous ayons trouvé pour F. É. M. 1,082, alors le potentiel de la combinaison Zn ZnSO⁴-n est

$$\varepsilon_a = + 0{,}56 - 1{,}082 = - 0{,}522 \text{ volt et } \varepsilon_h = - 0{,}799 \text{ volt.}$$

La F. É. M. d'un élément est toujours égale à la différence des valeurs des ε_a ou ε_h des électrodes dont il se compose prises séparément. La formation de cette différence peut s'en déduire de deux manières, par exemple d'après les valeurs ε_h

$$\varepsilon\ Cu\,|\,CuSO^4n - \varepsilon\ ZnSO^4n\ \ Zn = + 0{,}581 - (- 0{,}522) = - 1{,}103 \text{ volt } [1]$$

$$\varepsilon\ Zn\,|\,ZnSO^4n - \varepsilon\ CuSO^4n\ \ Cu = - 0{,}522 - (+ 0{,}581) = - 1{,}103 \text{ volt } [2]$$

D'après (2), on obtient pour F. É. M., une valeur négative, ce qui semble d'abord absurde. Cela provient de ce qu'en formant cette sorte de différence, la F. É. M. apparaît en grandeur et en signe, comme le potentiel du zinc rapporté à celui du cuivre = zéro pris comme origine, et d'après (1), comme le potentiel du cuivre rapporté à celui du zinc = zéro pris comme origine. Nous obtenons donc la F. É. M. et simultanément le signe de la charge de chaque métal qui est écrit d'abord dans la différence, c'est-à-dire en même temps un renseignement sur la direction du courant, dans l'élément en travail.

La valeur absolue de la F. É. M. calculée d'après la différence des potentiels des électrodes, doit coïncider avec celle trouvée directement dans l'expérience 19.

Les relations discutées plus haut s'expliquent beaucoup mieux de la manière suivante :

Dessinons trois lignes parallèles *ab*, *cd* et *ef* (*fig. 36*). Prenons un point x à peu près au milieu de *ab* et portons, de part et d'autre, des longueurs égales proportionnelles à 0,1 volt que nous numéroterons 0,1 volt, 0,2 volt, etc. Le point de départ est le zéro, l'origine, il doit avoir le potentiel absolu zéro, qui est le potentiel de l'électrode à gouttes.

Abaissons de ce point une perpendiculaire *xh* à *ab*. Par 0,277 et 0,56 volt, menons deux perpendiculaires plus longues *yk* et *zm*, qui appartiennent respectivement aux potentiels de l'électrode à hydrogène et de l'électrode normale. Soit *y* le point où la première coupe la ligne médiane *cd*, prenons le pour zéro et portons de part et d'autre, à partir de ce point des longueurs égales à 0,1 volt, et numérotons les points 0,1, 0,2 volt, etc. Procédons de même avec le point d'intersection *z* de la perpendiculaire *zm* avec la verticale de gauche *ef*.

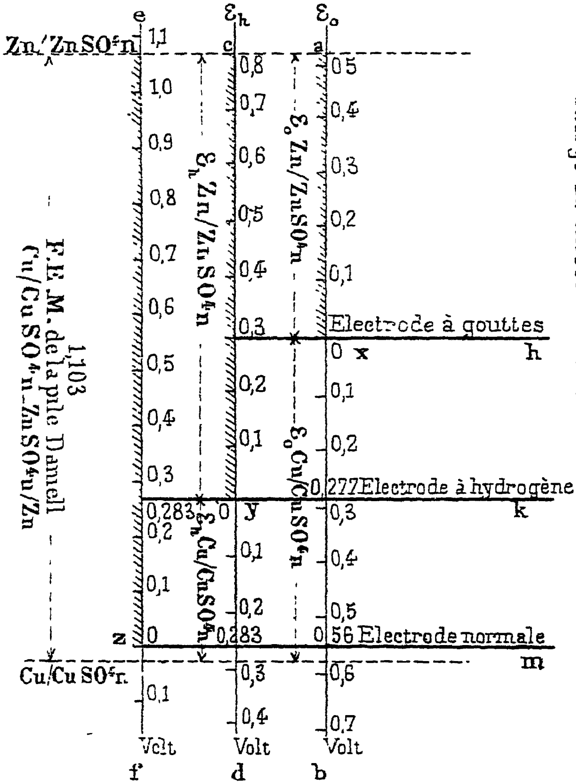


Fig. 36.

Lorsque, maintenant, nous mesurons le potentiel d'une électrode quelconque, par rapport à l'électrode normale, nous portons le nombre de volts trouvés sur la verticale *ef* à partir de *z* avec les unités choisies, vers le bas, quand le potentiel est positif, par rapport à l'électrode normale, vers le haut dans le cas contraire, et nous menons, par ces points des perpendiculaires en traits ponctués. Leurs points d'intersection avec la verticale de droite et la verticale médiane, nous donnent alors les valeurs de ε_a. et ε_h avec les signes + ou — suivant qu'ils sont situés au-dessous ou au-dessus du niveau d'origine.

Les potentiels négatifs sont hachurés. On procède ainsi avec les différences de potentiel de $Cu/CuSO^4n$ et $Zn/ZnSO^4n$, mesurés dans les expériences précédentes par rapport à l'électrode normale. La F.

É. M. de l'élément Daniell correspond à la distance des deux lignes ponctuées. On reconnaît facilement dans le dessin les relations numériques des deux électrodes prises comme zéro, soit entre elles, soit avec l'électrode normale.

3) RELATION DES POTENTIELS AVEC LA CONCENTRATION DES SUBSTANCES ACTIVES ÉLECTROMOTRICES

Théorie de Nernst : La différence de potentiel à la couche double, entre un métal et la solution aqueuse d'un de ses sels, est déterminée par la formule de *Nernst*

$$\varepsilon = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \, ln \, \frac{P}{p} \qquad (1)$$

(R = constante des gaz parfaits, T température absolue, n valence du métal, $\mathcal{F}$ = 96.494 coulombs) P est la tension de dissolution du métal, sa tendance à fournir des ions en *recevant* des charges positives : plus elle est grande, moins le métal est noble. p est la pression osmotique des ions du métal considéré, leur tendance à reconstituer le métal en *cédant* des charges positives ; elle est proportionnelle à la concentration.

On entend par ε la charge du métal, par rapport à la solution, donc ce que nous avons appelé potentiel. Nous devons donc écrire

$$\varepsilon = - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \, ln \, \frac{P}{p} \qquad (2)$$

car le métal, par suite de sa tension de dissolution, fournit des ions positifs et, par conséquent, est lui-même négatif (la solution positive) quand $P > p$, mais inversement positif quand $P < p$.

P est une grandeur caractéristique pour un métal. Pour un métal donné, elle ne peut varier qu'avec la densité ou concentration. Comme celle-ci est constante chez un métal compact, il doit en être aussi de même pour P.

Si l'on écrit (2) comme il suit :

$$= - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \, ln\, P + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \, ln\, ck \qquad (3)$$

dans lequel $p = kc$, où c est la concentration des ions (en ions-grammes par litre), k une constante, ou encore

$$\varepsilon = - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \, ln \, \frac{P}{k} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \, ln \, c \qquad (4)$$

il vient quand c est égal à 1

$$\varepsilon' = -\frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, \frac{P}{k} \qquad [5]$$

Cette valeur est alors le potentiel que prend un métal par rapport à une solution de ses ions de concentration unité, on l'appelle son potentiel électrolytique. On le désigne par A (on emploie aussi fréquemment la notation $_0\varepsilon$).

$$A = -\frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, \frac{P}{k} \qquad [6]$$

A une température donnée, pour un métal donné, A est une constante comme P et k. Puisque la tension de dissolution est d'autant plus grande que le métal est moins noble, le potentiel électrolytique est d'autant plus négatif que le métal est moins noble, si l'on considère que A est une grandeur négative.

Si l'on introduit (6) dans (4), il vient :

$$\varepsilon = A + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, c \qquad [7]$$

d'où il s'ensuit, que lorsque la concentration des ions *décroît*, et théoriquement sans limite, le potentiel du métal devient plus négatif, le métal plus commun. L'anoblissement des potentiels du métal par concentrations *croissantes* de ses ions est limité par la solubilité bornée des sels métalliques.

Une différence de potentiel apparaît aussi au contact de certains métalloïdes — chlore, brome, iode, oxygène — avec des solutions de leurs ions négatifs. Elle peut être mesurée à l'aide d'une électrode inattaquable, par exemple le platine, dans lequel une quantité déterminée de ces substances se dissout et se comporte alors comme une modification métallique conductrice. — La formule (1) *de Nernst* est aussi valable pour ces différences de potentiels ; alors P est la tension de dissolution du métalloïde, sa tendance à former des ions négatifs. Seulement on doit ici écrire, si ε est de nouveau le potentiel, c'est-à-dire la charge du platine vis-à-vis de la solution

$$\varepsilon = +\frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, \frac{P}{p^m}$$

parce que le métalloïde fournit des ions *négatifs* et charge le platine positivement si $P > p$, négativement si $P < p$; et p^m, parce que d'une

molécule polyatomique d'un métalloïde, il ne naît pas 1 ion, mais *m* ions par exemple, $Cl^2 \rightarrow 2\ Cl'$: $m = 2$; tandis que la molécule monoatomique des métaux ne fournit qu'un ion, par exemple $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$, et c'est pourquoi p s'introduit dans l'équation (2), à la première puissance.

En outre, ici, P, pour un métalloïde *donné*, n'est pas une constante, à cause de la densité généralement variable, mais est proportionnelle à la densité ou concentration.

Posons de nouveau $P = k'C$

$$p = k\,c$$

(C = concentration du métalloïde, c = concentration de ses ions) alors il vient

$$\varepsilon = + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, \frac{k'C}{k^m c^m}$$

ou

$$\varepsilon = \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, \frac{k'}{k^m} + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, \frac{C}{c^m} \qquad [8]$$

Si $C = c = 1$, le potentiel électrolytique est de nouveau

$$\varepsilon = \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, \frac{k}{k^m} = A \qquad [9]$$

c'est-à-dire le potentiel que présente un métalloïde dans le cas où sa concentration et *celle* de ses ions sont égales à 1 unité Il résulte de (8) et (9)

$$\varepsilon = A + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, C - \frac{RT}{n\mathcal{F}}\, ln\, c^m$$

que le potentiel d'une substance qui fournit des ions négatifs est d'autant plus positif que sa concentration est plus grande, et aussi que le potentiel d'un *métalloïde* est d'autant plus positif que la concentration de ses ions est plus petite.

D'une façon tout à fait générale, on obtient la valeur du potentiel avec le signe exact, pour une substance électromotrice quelconque, de la façon suivante :

A chaque potentiel correspond à l'électrode un phénomène déterminé, par exemple :

le potentiel du chlore : $Cl^2 \rightleftarrows 2\ Cl' + 2\mathcal{F}$

le potentiel du zinc : $Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} - 2\mathcal{F}$

Mais on écrit toujours ces réactions de manière que les substances à droite du signe $\rightleftarrows$ naissent à partir de celles de gauche, en recevant une charge négative ; donc pour nos deux exemples

$$Cl^2 - 2\mathfrak{F} \rightleftarrows 2Cl'$$

$$Zn^{\cdot\cdot} - 2\mathfrak{F} \rightleftarrows Zn$$

Alors la formule : $\varepsilon = \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \, ln \; k \, \frac{c_1^{m_1} . c_2^{m_2} ... \text{substance de gauche}}{c'^{m'_1}_1 c'^{m'_2}_2 ... \text{substance de droite}}$

où n est le nombre des charges qui sont reçues dans la réaction, c les concentrations et m le nombre de molécules des ions respectifs des substances, est toujours valable. Par conséquent

$$\varepsilon \; Cl^2 = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \, ln \; k \, \frac{cCl^2}{c^2Cl'} \qquad [I]$$

$$\varepsilon \; Zn = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \, ln \; k' \, \frac{cZn^{\cdot\cdot}}{cZn} \qquad [II]$$

Dans II cZn est une constante, qui peut être réunie avec k' en k'', on obtient alors :

$$\varepsilon \; Cl^2 = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \, ln \; k + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \, ln \, cCl^2 - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \, ln \, c^2Cl' \qquad [I]$$

$$\varepsilon \; Zn = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \, ln \; k'' + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \, ln \, cZn^{\cdot\cdot} \qquad [II]$$

ou les premiers membres sont les potentiels électrolytiques respectifs A.

Expérience 21. Le potentiel Cuivre Ion cuivrique et le potentiel Zinc Ion zinc *

(Princ. et Appl. de l'Elec., chap. VI, § 3, p. 123-127.)

En diluant convenablement avec de l'eau distillée les solutions utilisées dans l'expérience 20, on préparera les solutions suivantes :

$CuSO^4 - n/10$ et $n/100$

$ZnSO^4 - n/10$

et l'on mesurera, exactement comme auparavant, les chaînes suivantes :

$Cu / CuSO^4 n / 10$ — E. N. (électrode normale)

$Cu / CuSO^4 n / 100$ — E. N.

$Zn / ZnSO^4 n / 10$ — E. N.

On rassemblera les résultats, à côté de ceux trouvés dans l'expé-

rience 20, pour la concentration normale, dans un tableau analogue au tableau 5 :

TABLEAU 5.

Potentiels ε contre E. N

Cu dans	ε	Zn dans	ε
$CuSO^4$ n		$ZnSO^4$	
— $\frac{n}{10}$		— $\frac{n}{10}$	
— $\frac{n}{100}$		—	

On trouvera que le cuivre, qui était chargé positivement, par rapport à l'électrode normale, prend le même potentiel puis devient négatif, vis-à-vis celle-ci, quand la concentration en $Cu^{\cdot\cdot}$ diminue. La conséquence de la formule 7 (p. 92), qui exige que par dilution le potentiel d'un métal commun devienne négatif, est complètement établie par l'expérience. Cette propriété se révèle aussi chez le zinc.

La formule donnée pour le potentiel d'un métal

$$\varepsilon = A + \frac{RT}{nF} \ln c$$

si l'on y remplace R et F par leurs valeurs respectives, et qu'on remplace les logarithmes népériens par les logarithmes décimaux, se transforme comme ci-dessous :

$$\varepsilon = A + \frac{0{,}0002\ T}{n} \log c \text{ volt}$$

et pour 17° C

$$\varepsilon = A + \frac{0{,}058}{2} \log c \text{ volt}$$

puisque la valence n est égale à deux pour le zinc et le cuivre.

Une variation de la concentration des ions, d'une puissance de 10, devrait provoquer une variation de potentiel de 29 millivolts. On trouve, en fait, une variation qui dépasse à peine 20 millivolts. Cela vient de ce qu'une variation de la concentration du *sel* ne produit pas toujours une variation égale de la concentration des *ions* ; et celle-ci seule détermine la variation du potentiel.

Expérience 22. Le potentiel Iode Ion-Iode.

(F. 8, 8).

A 17°C, le potentiel de l'iode en solution d'iodure de potassium, est déterminé par la formule

$$\varepsilon = A - \frac{0{,}058}{2} \log cI^2 - \frac{0{,}058}{2} \log c^2I'$$

On fera deux séries de mesures. Dans l'une cI^2 est constant et cI' variable, dans l'autre cI' est constant, mais cI^2 variable.

On prépare 50 centimètres cubes d'une solution de KIn, pour laquelle il n'est pas besoin de peser la quantité de KI nécessaire, à plus de 0,02-0,03 gramme près.

Première série de mesures. — Solution A_1. On sature d'iode 25 centimètres cubes d'une solution de KIn, en l'agitant énergiquement avec de l'iode (préalablement finement pulvérisé).

$$A_1 = KI\text{-}n, I^2 \text{ saturé}$$

Solution A_2. On dilue avec de l'eau 5 centimètres cubes A_2 à 50 centimètres cubes, et la solution est saturée d'iode, en agitant énergiquement.

$$A_2 = KI\ n/10, I^2 \text{ saturé}$$

Solution A_3. On dilue avec de l'eau 5 centimètres cubes de A_2 à 50 centimètres cubes, et l'on sature d'iode la solution, en l'agitant avec quelques cristaux d'iode.

$$A_3 = KI\ n/100, I^2 \text{ saturé}$$

Ces trois solutions sont reliées successivement à l'électrode normale, par le siphon et après y avoir introduit un fil de platine, on mesure les potentiels.

Deuxième série de mesures. — 10 centimètres cubes de solution KIn sont dilués avec de l'eau, pour faire une solution KI $n/10$.

Solution B_1. 5 centimètres cubes A_2 (KI $n/10$, I^2 saturé) sont dilués à 50 centimètres cubes, avec la solution de KI $n/10$.

$$B_1 = KI\ n/10, I^2\ 1/10 \text{ saturé}$$

Solution B_2. 5 centimètres cubes B_1 sont dilués à 50 centimètres cubes, avec la solution de KI $n/10$.

$$B_2 = KI\ n/10, I^2\ 1/100 \text{ saturé}$$

Les potentiels de ces solutions opposées, comme les trois premières, à l'électrode normale, sont mesurés de la même manière.

En résumé, nous avons déterminé les potentiels suivants :

A_1 : KI n,	I^2 saturé	A_2 : KI n 10, I^2	saturé
A_2 : KI n 10,	I^2 —	B_1 : KI n 10, I^2 1 10	—
A^3 : KI n 100,	I^2 —	B_2 : KI n 10, I^2 1 100	—

Les résultats montreront qu'à cI^2 constante (1 série de mesures) et titre en iodure décroissant, le potentiel devient plus positif, tandis qu'à cI' constant (2^e série de mesures) et concentration en iode décroissante, le potentiel devient plus négatif. Mais la quantité, dont diffère le potentiel pour une variation de concentration d'une puissance de dix, ne s'écarte pas d'une fraction insignifiante de celui que l'on pourrait prévoir d'après la formule de *Nernst*. Cela ne vient pas seulement, comme plus haut, de ce que l'iodure de potassium n'est pas totalement dissocié dans la solution, mais aussi avant tout, de ce que l'iode et l ion-iode réagissent l un sur l autre, pour former l'ion-triiode I^3, en donnant avec lui l équilibre $I^2 + I' \rightleftharpoons I^{3'}$. Mais seules les concentrations de l'ion-iode et l'iode libre interviennent dans la formule de *Nernst*. Dans chacun des cas, la loi d'action de masse, permet de calculer l'écart de concentration (en plus ou en moins de la puissance de dix) de l'une ou l'autre des substances *actives*, qui correspond à une dilution d'une puissance de dix de la concentration *totale*. Les écarts observés entre les variations du potentiel et les valeurs calculées en tenant simplement compte de la concentration totale, correspondent à ceux qu on peut calculer.

§ c) Piles de concentrations [1]

Schéma de montage 11 (p. 85).

(F 8, 3).

Expérience 23. Chaîne Ag/AgNO^3 n/10 — AgNO^3 n/100/Ag *

Au lieu de l'élément normal, on intercale dans le circuit du *montage 11* (p. 85) l'élément suivant :

$$Ag / Ag\,NO^3 \frac{n}{10} - Ag\,NO^3 \frac{n}{100} / Ag$$

Pour cela, on prépare d'abord environ 120 centimètres cubes d'une solution à 5 % de KNO^3, exempt de Cl'. On en prend 20 centimètres cubes

(1) Princ. et Appl. de l'Élec., I, chap. VI, § 2, p. 114-123.

et on y dissout environ 0 gr. 34 $AgNO^3$. La solution est alors approximativement $n/10$ en $AgNO^3$. On verse environ 8 centimètres cubes de cette solution dans un col droit I, de 20 à 30 centimètres cubes; d'autre part, on en dilue 10 centimètres cubes, exactement à 100 centimètres cubes, dans une fiole jaugée, avec la solution précédente de KNO^3. On en verse alors 10 centimètres cubes dans un col droit semblable II, avec 10 centimètres cubes. On introduit alors dans I et II une petite lame d'argent, d'environ 1 centimètre carré, soudée à un fil de platine, et fixées chacune à un bouchon de liège, de telle sorte que le fil de platine conducteur, est pincé entre celui-ci et la paroi de verre. Les lames doivent être immergées dans la solution.

La liaison des deux vases est obtenue au moyen du siphon électrolytique (p. 21), rempli également avec la solution de KNO^3, et dont on enfonce les branches dans les trous des bouchons. On mesurera la F. É. M. de cette combinaison, comme dans l'expérience 19 (p. 84). On trouvera que la solution argentique concentrée doit être opposée au pôle — de l'accumulateur.

Si c_1 est la concentration des ions $Ag^{\cdot}$ dans la solution concentrée, c_2 dans la solution diluée, les potentiels des électrodes sont (voir p. 92, $n = 1$ ici) for. (7) :

$$Ag/Ag^{\cdot}c_1 = A - 0{,}0002\ T \log c_1$$

$$Ag/Ag^{\cdot}c_2 = A - 0{,}0002\ T \log c_2$$

La F. É. M. de la chaine composée des deux électrodes est

$$F.É.M. = 0{,}0002\ T \log \frac{c_1}{c_2} \qquad [1]$$

On appelle pile de concentration, un tel élément, dont la F. É. M. ne dépend que du rapport des concentrations des ions. Quand elle débite un courant, il se dépose de l'argent métallique dans la solution concentrée, et il en passe en solution dans la solution diluée, de sorte qu'en définitive, la solution diluée s'enrichit aux dépens de la solution concentrée. D'après sa préparation, un volume de notre solution concentrée contient dix fois plus d'argent qu'un égal volume de la solution diluée. Si la totalité du $AgNO^3$ était dissociée, ou si seulement la dissociation était la même aux différentes concentrations, on aurait $c_1/c_2 = 10$ et la F. É. M. serait égale à 0,0002 T, et pour une température 17°C ($T = 17 + 273$) F. É. M. = 0,058 volt. Mais comme, en

réalité, le degré de dissociation croit avec la dilution, ce rapport est, dans notre cas, plus petit que 10 et par conséquent la F. É. M. < 0.058 volt. Plus exactement, une petite différence de potentiel « pile de diffusion », due aux différences de vitesses du transport des ions, apparait encore dans de telles chaines, à la surface de séparation des solutions de différentes concentrations. Mais dans notre cas, on peut les négliger, parce que le transport du courant est effectué essentiellement par les ions $K^{\cdot}$ et $NO^{3'}$.

Expérience 24. Abaissement de la concentration ionique par formation de sels peu solubles ou d'ions complexes.

(F. 8. 3)

Après avoir terminé l'expérience 23 et retiré chaque fois le siphon, on effectue successivement, dans la solution *diluée*, les différentes additions qui sont indiquées aux Nos 2 à 6 du tableau 6 et après avoir, chaque fois, bien mélangé et réinstallé le siphon, on mesure la F. É. M. Les valeurs obtenues sont inscrites dans la colonne 7.

TABLEAU 6.

Mesure N°	Ag/Ag NO^3 $\frac{n}{100}$ contre	7
1	Ag/Ag NO^3 $\frac{n}{100}$	
2	Ag/Ag NO^3 $\frac{n}{100}$ additionnée d'une solution concentrée de KCl jusqu'à ce que AgCl ne précipite plus.	
3	Ag/Ag NO^3 $\frac{n}{100}$ additionnée de même d'une solution concentrée de KBr.	
4	Ag/Ag NO^3 $\frac{n}{100}$ additionnée de même d'une solution concentrée de KI.	
5	Ag/Ag NO^3 $\frac{n}{100}$ additionnée de même d'une solution concentrée de KCy, jusqu'à ce que tout AgCy soit dissous.	
6	Ag/Ag NO^3 $\frac{n}{100}$ additionnée d'assez d'une solution de K^2S jusqu'à ce que Ag^2S ne précipite plus.	

On trouve que la F. É. M. augmente considérablement avec la série des additions ; ce qui ne peut provenir de ce que, par suite même de ces additions, conformément à la formule (1) p. 98, la concentration des ions Ag· diminue dans la solution diluée, tandis que celle de c_1 demeure constante. Cela vient dans les mesures 2, 3, 4, 6, de ce que l'ion Ag· disparait presque complètement de la solution, par addition de quantités suffisantes d'ion Cl′, Br′, I′, ou S″, en formant des sels extrêmement peu solubles — AgCl, AgBr, AgI ou Ag^2S — et qu'il n'en reste en solution que la quantité qui correspond à la solubilité de ces sels. Si ces derniers étaient complètement insolubles, alors la relation des piles de concentration devrait être

$$\pi = 0{,}0002 \ \mathrm{T} \log \frac{c_1}{c_2}; \qquad c_2 = 0 \text{ et } \pi = \infty .$$

Dans la mesure 5, au contraire, d'après

$$\mathrm{Ag^{\cdot}} + 2\ \mathrm{Cy'} \rightleftarrows \mathrm{AgCy^{2'}}$$

l'ion Ag· est masqué d'une façon importante à l'état d'anion complexe.

On tire de là des conséquences très importantes pour les propriétés chimiques des sels d'argent. On mentionnera seulement que la solubilité des combinaisons difficilement solubles doit croître suivant la série Ag^2S —> AgI —> AgBr —> AgCl.

Au moyen de mesures de piles de concentration, nous sommes capables de déterminer la concentration des ions dans une solution.

Si, par exemple, après addition à la solution diluée de $AgNO^3$ d'une solution de KCl, on a mesuré une F. É. M. = π_1 par rapport à la solution de $AgNO^3$ $n/10$, on calcule la concentration c_2 de Ag· dans la solution diluée, en supposant — ce qui n'est pas tout à fait exact — que la concentration de l'ion Ag·, dans la solution concentrée, est égale à 0,1

$$\pi_1 = 0{,}0002 \ \mathrm{T} \log \frac{c_1}{c_2} \qquad \text{et} \qquad c_1 = 0{,}1$$

$$c_2 = 0{,}1 : \text{antilog} \left(\frac{\pi_1}{0{,}0002 \ \mathrm{T}} \right)$$

Il est très instructif, lorsqu'on exécute la mesure N° 2, de n'ajouter d'abord à la solution $AgNO^3$ $n/100$, que juste assez de solution de KCl pour précipiter exactement Ag et de mesurer la F. É. M., puis d'ajouter goutte à goutte de la solution de KCl, en mesurant chaque fois la F. É. M.

On trouvera alors que celle-ci augmente, quoiqu'on observe pas une précipitation concomitante d'AgCl. Nous devrons donc conclure de notre formule, que l'addition de KCl diminue simplement la concentration des $Ag^{\cdot}$.

L'explication est la suivante : En solution saturée, un sel, en présence d'un dépôt du sel solide, forme les équilibres suivants (réalisés avec AgCl comme exemple) :

AgCl solide ⇄ AgCl dissous [1] et AgCl dissous ⇄ $Ag^{\cdot} + Cl'$ [2]

Ceux-ci obéissent à la loi d'action de masse :

$$\frac{[\text{AgCl dissous}]}{[\text{AgCl solide}]} = \text{const}^{\text{e}} \qquad (I)$$

Les crochets signifient des concentrations moléculaires.

Comme [AgCl solide] est constant [AgCl dissous] est constant.

$$\frac{[Ag^{\cdot}] \times [Cl']}{[\text{AgCl dissous}]} = \text{const}^{\text{e}} \qquad (II)$$

et comme [AgCl dissous] est constant

$$P = [Ag^{\cdot}] \times [Cl'] = \text{const}^{\text{e}} \qquad (III)$$

ce produit P s'appelle *produit de solubilité* ou *produit des ions*. Si j'augmente [Cl′] d'une solution saturée de AgCl (ce qui arrive lorsqu'on continue à ajouter la solution de KCl, après précipitation complète de $Ag^{\cdot}$ en AgCl), $[Ag^{\cdot}]$ doit alors diminuer. Ceci ne peut évidemment se faire que par combinaison de $Ag^{\cdot}$ et Cl′ de l'AgCl dissocié, et comme la solution en est saturée, une quantité de AgCl nouvellement formée doit précipiter. Mais elle est si faible qu'on ne peut pas la voir.

Cette constatation a aussi son importance pour la composition des éléments normaux et des électrodes normales (p. 20 et 21), possédant un potentiel déterminé, qui doit rester constant, même lorsqu'ils sont traversés par un petit courant. Chez l'électrode normale, au calomel, si souvent utilisée, par exemple, le mercure est recouvert de Hg^2Cl^2 qui, par conséquent, sature la solution. Si l'électrode débite des charges positives, $Hg^{\cdot}$ se dépose à l'état de Hg. Mais cela ne modifie pas le potentiel de l'électrode, car immédiatement un peu de Hg^2Cl^2 solide se dissout, pour rétablir la saturation. Si l'électrode débite un courant négatif, Hg passe en solution, à l'état de $Hg^{\cdot}$. Mais une augmentation de

concentration et par conséquent une variation concomitante du potentiel ne peut se produire, puisque la solution est déjà saturée en Hg^2Cl^2 et Hg· et que le Hg^2Cl^2 formé par combinaison du Hg· naissant avec le Cl′ de la solution, se précipite à l'état solide.

Mais la concentration de la solution de KCl, qui remplit l'électrode, n'est pas indifférente pour potentiel de l'électrode, d'après les expériences mêmes, faites plus haut. Celle-ci doit être tout à fait déterminée. Car, de même que la concentration de l'ion Ag·, celle de l'ion Hg· est influencée par la concentration de l'ion Cl′, de manière que le produit [Hg·] × [Cl′] soit une constante.

Application à la détermination électrométrique de la solubilité des sels peu solubles (1). Soit par exemple à déterminer la solubilité de AgCl. On mesurera la F. É. M., π_1 de la pile

$$Ag / AgCl, KCl, n/10 — KNO^3 n/10 — AgNO^3 n/10 / Ag$$

Le siphon électrolytique contient la solution de KNO^3. L'électrode à chlorure d'argent est formée par la solution de KCl n/10 additionnée de deux gouttes $AgNO^3$ n/10. Soit c_2 la concentration de l'ion Ag· dans la solution de KCl n/10. On a

$$c_2 = c_1 : \text{antilog} \left(\frac{\pi_1}{0{,}0002T} \right)$$

Soit γ_1 le coefficient de dissociation de $AgNO^3$ n/10. On a $c_1 = 0{,}1\,\gamma_1$. Ayant déterminé c_2, on porte cette valeur dans le produit de solubilité

$$P = [Ag^{\cdot}] \times [Cl']$$

La concentration [Cl′] est celle des ions chlore, dans le chlorure de potassium n/10. Si γ_2 est le coefficient de dissociation du chlorure de potassium n/10, on a [Cl′] = $0{,}1 \cdot \gamma_2$. Par conséquent la solubilité S du chlorure d'argent, dans l'eau pure, à la température T est

$$S = \sqrt{c_2 \times 0{,}1 \cdot \gamma_2} \text{ mol. gr./litre}$$

Nous donnons, à la fin du volume, un tableau des coefficients de dissociation de quelques solutions, pour permettre aux étudiants de s'exercer à ces déterminations (p. 336).

---

(1) **Addition du traducteur.**

§ *d) Piles à gaz*

(F. 8, 9.)

Schéma du montage 11, p. 85.

Expérience 25 [1]. Pile H^2 H^2SO^4n O^2

Au lieu de l'élément normal N, on intercale un élément

$$Pt\ H^2\ \ H^2SO^4\,n\ \ O^2Pt$$

que l'on construit de la manière suivante (*fig. 37*).

Deux conserves à collection, hautes et étroites, d'environ 3 centimètres de diamètre et 8 centimètres de hauteur, sont bouchées avec un bouchon de caoutchouc *k* percé de quatre trous, pour introduire un tube d'abduction (i_1) du gaz, un tube d'échappement, une électrode *e*, et un manchon *r*, dans lequel on fait passer le siphon électrolytique *h* (p. 21). Les électrodes sont constituées chacune par un morceau de feuille mince de platine, de 4 à 6 centimètres carrés, sur le petit côté duquel un fil de platine est soudé, l'autre bout du fil est soudé dans un tube de verre. On les platine avec soin (p. 15) et on les enroule en cylindres d'environ 1 centimètre et demi de diamètre.

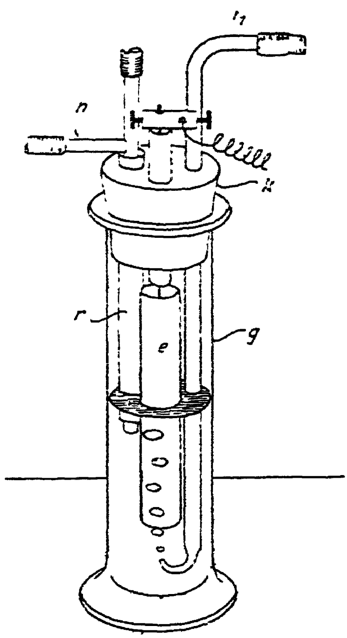


FIG. 37.

On n'aperçoit pas le tube de sortie du gaz, dans la *figure 37*. Il se compose d'un tube en ⌐¬, dont la branche externe plonge dans une petite capsule remplie d'eau, servant de fermeture hydraulique. Les deux électrodes sont construites exactement pareilles et ne sont remplies qu'à moitié de liquide, de façon que les électrodes n'y plongent qu'environ à moitié. Les manchons *r* doivent être assez longs pour plonger dans la solution. Si les branches du siphon électrolytique, qui, naturellement, doivent aussi tremper dans les solutions, ne sont pas assez longues, on

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.*, I, chap. VI, § 5, p. 133-136.

met un bouchon de papier-filtre à l'extrémité inférieure du manchon, qui est dans l'électrode et on le remplit avec la solution de la cellule.

Les deux cellules sont remplies par H^2SO^4-n et l'on envoie dans l'une un courant lent d'hydrogène, dans l'autre un courant d'oxygène. Les deux gaz sont envoyés à travers des flacons laveurs, remplis d'H^2SO^4-n, en outre, l'hydrogène est lavé au permanganate. Après avoir relié les deux électrodes par un siphon, on mesure la différence de potentiel entre les deux lames de platine. On trouvera que la lame de Pt à H^2 doit être opposée au pole — de l'accumulateur. On n'obtient une valeur constante qu'après quelque temps : c'est la F. É. M. de la pile à gaz tonnant.

Quand cette pile débite un courant, les réactions suivantes se passent aux électrodes :

$$2H^2 + 4\mathfrak{F} \rightarrow 4H^\cdot$$
$$O^2 + 2H^2O + 4\mathfrak{F} \rightarrow 4OH'$$
$$\text{au total} \quad 2H^2O + O^2 = 2H^2O$$

Le phénomène global est la formation de l'eau à partir de ses éléments. Les gaz élémentaires qui se révèlent de cette manière électromoteurs, doivent donc se dissoudre dans le platine.

Les potentiels des électrodes sont donnés par les formules (p. 94)

$$\varepsilon_H = A_H - \frac{0{,}0002}{2} T \log \frac{c^2H^\cdot}{cH^2}$$

$$\varepsilon_O = A_O + \frac{0{,}0002}{4} T \log \frac{cO^2}{c^4OH'}$$

La tension de dissolution d'une substance donnée électromotricement active est proportionnelle à sa densité ou concentration. Chez les métaux, nous pouvons poser la tension de dissolution constante, à cause de l'indépendance pratique de leur densité des conditions extérieures. Chez les gaz, de densités si différentes, cela n'est pas possible. On ne pourra parler d'un potentiel déterminé de l'hydrogène ou de l'oxygène et par conséquent d'une F. É. M. déterminée de la pile à gaz tonnant, même pour des concentrations données en ions $H^\cdot$ et OH', que si les gaz sont sous une pression déterminée. Ici on aura par conséquent comme potentiel électrolytique, celui pour lequel les gaz sont à la pression atmosphérique et les concentrations des ions égales à 1.

Expérience 26. Pile H^2/H^2SO^4n — $NaOHn$ H^2 et produit des ions de l'eau.

(F. 8, 9.)

L'un des vases dans lequel se trouvait l'électrode à oxygène, est vidé et rempli de $NaOH$-*n*, puis saturé aussi avec *de l'hydrogène*. Après avoir établi la liaison avec l'autre électrode, on mesure la F. É. M. de la chaîne H^2 H^2SO^4-*n* — $NaOH$-*n* O^2. On trouve que l'hydrogène de la lessive de soude est le pôle négatif. Puisqu'ici les deux métaux sont tout à fait semblables, savoir le platine saturé par l'hydrogène, à la pression atmosphérique, l'existence d'une différence de potentiel ne peut provenir que d'une différence de concentration des ions $H^{\cdot}$. En fait, la concentration de $H^{\cdot}$ est beaucoup plus grande dans l'acide sulfurique que dans la lessive de soude, nous avons donc affaire à une pile de concentration chez laquelle, pendant le fonctionnement, les phénomènes suivants se passent aux électrodes :

dans la lessive de soude $H^2 - 2\ominus \rightarrow 2H$; $2H^{\cdot} - 2OH' \rightarrow 2H^2O$
dans l'acide sulfurique $2H^{\cdot} - 2\ominus \rightarrow H^2$

Au total $2H^{\cdot} + 2OH' + 2\ominus = 2H^2O$

Pendant que la pile travaille, il y a réaction de neutralisation. Il semble au début étrange que la lessive contienne des ions $H^{\cdot}$, parce qu'on dit d'habitude qu'une solution qui contient des ions $H^{\cdot}$ est un acide. Présenté sous cette forme, ce n'est pas exact. On doit dire plutôt, qu'une solution qui contient *plus* d'ions $H^{\cdot}$ que OH', dans un même volume, est un acide, de même qu'une solution est basique, quand sa concentration en OH' est plus grande que la concentration en $H^{\cdot}$ Car toute solution *aqueuse* contient aussi bien des ions $H^{\cdot}$ que des ions OH'. C'est pourquoi nous pourrions introduire aussi dans la formule la concentration des OH' comme grandeur déterminant le potentiel de l'électrode à oxygène, dans H^2SO^4-*n*. Puisque l'eau est dissociée en $H^2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$ le produit $cH^{\cdot} \times cOH'$ doit être — d'après la loi d'action de masse — constant dans toute solution aqueuse.

Nous pouvons calculer approximativement ce « produit des ions de l'eau avec les résultats de notre expérience 26 (parce que nous négligeons la variation du potentiel au contact des deux solutions).

Si nous avons trouvé *a* volts pour F. É. M. de notre pile de concen-

tration à ions hydrogène, admettons 0.8 comme coefficient de dissociation de SO^4H^2-*n*, donc posons 0.8 pour *c*H· de SO^4H^2-*n*, alors on a, d'après la formule valable pour les piles de concentration (p. 98).

$$\pi = 0.0002 \text{ T} \log \frac{c_1}{c_2}$$

$$a = 0.0002 \text{ T} \log \frac{0,8}{x}$$

où *x* est la concentration des ions -H· dans la lessive de soude. Il s'ensuit

$$x = 0,8 : \text{antilog} \left(\frac{a}{0.0002 \text{ T}}\right)$$

Puisque, d'après les mesures de conductibilité, la concentration des ions-OH′ dans NaOH-*n* peut être supposée égale à 0,8, nous pourrons prendre la même, aussi bien pour *c*OH′ que *c*H′. Mais le produit des deux concentrations donne le produit des ions de l'eau, dont

$$K = 0.8 \cdot 0.8 : \text{antilog} \left(\frac{0,0002 \text{ T}}{a}\right)$$

Expérience 26 a. Détermination électrométrique de l'exposant p_H de la concentration c_H des ions H· (1).

Force des complexes acide borique-alcool polyvalent.

(Rimbach et Ley.)

Principe : L'acide borique est un acide très faible; sa solution $\frac{N}{2}$ équivaut à un acide chlorhydrique environ 0,00001 N, mais si on ajoute à sa solution aqueuse une quantité importante d'un alcool polyvalent (glucose, glycérine, mannite, etc....), il se forme une combinaison complexe beaucoup plus acide (10 à 100 fois plus). Nous savons qu'en solution diluée un acide est d'autant plus fort qu'il est plus dissocié, c'est-à-dire que la concentration c_H des ions H· qu'il produit dans sa solution est plus élevée. Or, le niveau potentiel de l'électrode à hydrogène de l'expérience 25 ne dépend que de la concentration c_H de la solution en H·, puisque la nature de l'anion et sa concentration n'interviennent pas dans la formule de Nernst

$$\varepsilon_H = A_H - \frac{0.0002 \text{ T}}{2} \log \frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{H^2}} \qquad [1]$$

qui régit son potentiel.

Si alors on remplace la solution *n* de H^2SO^4 de l'électrode à hydrogène de l'expérience 25 par la solution du complexe boriqué étudié, le platine de l'électrode ainsi constituée prend le potentiel ε_H correspondant à la concentration $c_{H^\cdot}$ de la solution. On conçoit qu'inversement, la mesure de ε_H permette de déterminer c_H et par conséquent la force de l'acide, à l'aide de la formule 1. En effet,

(1) Addition du traducteur. Consulter Lewis, *Tr. de Chim. Physique*, t. II, ch. XII, p. 298 et surtout p. 313

toutes les mesures étant effectuées à la pression atmosphérique c_H est une constante et l'on peut écrire

$$\pi_H = A_{.H} - 0{,}0002\ T \log c_H$$

d'où la concentration c_H

$$\frac{A_{.H} - \pi_H}{0{,}0002\ T} = -\log c_H = p_H \qquad [2]$$

— Avec Sorensen, on considère souvent, au lieu de la concentration c_H l'exposant p_H de $c_H = 10^{-p_H}$. cette notation est commode parce que les p_H varient peu.

Le procédé est donc très pratique pour déterminer l'affinité d'un acide, puisqu'il suffit de mesurer la F. É. M. d'une électrode à hydrogène, contenant la solution, par rapport à une électrode normale à hydrogène, pour en déduire la c_H ou p_H.

Il est commode de prendre l'électrode normale au calomel comme électrode de comparaison. Pour cette électrode $A_{.H} = -0{,}2835$ volt à 20° et la valeur de π_H repérée par rapport au niveau calomel étant comptée dans le sens négatif, peut être prise égale à $-\pi_H$ (E. N. étant positive, par rapport au platine de l'électrode à hydrogène). On peut donc écrire

$$\frac{\pi_H - 0{,}2835}{0{,}0002\ T} = -\log c_H = p_H \qquad [3]$$

(Dans cette formule on n'oubliera pas de prendre π_p positivement.)

En utilisant une électrode normale au calomel comme électrode de comparaison, on a l'avantage d'éviter au niveau potentiel origine les perturbations apportées par les variations possibles de la pression atmosphérique (ou celles dues à l'altitude du laboratoire), on évite la nécessité d'avoir un second courant d'hydrogène. Enfin, tout au moins pour les c_H inférieurs à 1, les F. É. M. rapportées à l'électrode au calomel, sont toutes supérieures de 0,2835 volt aux mêmes F. É. M. rapportées à l'électrode normale à hydrogène, ce qui augmente la précision des lectures (1).

Exécution de l'expérience :

Schéma de montage 11 (p. 85)

On préparera, par pesées, des solutions de glucose et d'acide borique, comme il est indiqué dans le tableau : (employer de l'eau bouillie).

100 cm³ de solution à grs B(OH)³	glucose	Molécules par litre B(HO)³	glucose	Rapport Moléculaire 1 q	$\pi_{20°}$	c_H litre	p_H	A	D
1,55		0,25							
1,55 +	1,125	0,25 +	0,062	1 : 0,25					
1,55 +	1,50	0,25 +	0,082	1 : 0,333					
1,55 +	2,25	0,25 +	0,125	1 : 0,5					
1,55 +	4,50	0,25 +	0,25	1 : 1					
1,55 +	9,00	0,25 +	0,50	1 : 2					
1,55 +	13,50	0,25 +	0,75	1 : 3					
1,55 +	18,00	0,25 +	1	1 : 4					
1,55 +	22,50	0,25 +	1,25	1 : 5					

(1) Au voisinage de $c_H = 1$, les f. é. m. mesurées par rapport à une E. N. à hydrogène, tendent à zéro.

On préparera aussi une électrode normale au calomel.

Ensuite on met les deux électrodes dans un thermostat à la température de 20°. On remplit à moitié, comme dans l'expérience 25, le flacon de l'électrode à hydrogène avec la solution d'acide borique à essayer, et l'on fait passer le courant d'hydrogène d'un appareil de Kipp. Les deux électrodes sont réunies par un siphon électrolytique, rempli de KCl *n*.

La pile ainsi constituée est intercalée dans le circuit du *schéma 11* (p. 85), à la place de l'élément au cadmium, qui a servi pour l'étalonnage. Quand l'équilibre est établi, on mesure la F. É. M. de la pile, soit π la valeur trouvée (en valeur absolue, car l'électrode à hydrogène est négative, par rapport à E. N.). On l'inscrira dans la colonne du tableau, en face de la solution contenue dans l'électrode. On videra ensuite le flacon de l'électrode à hydrogène et l'on recommencera la succession des opérations, avec la solution suivante, etc.

On trouvera que l'électrode au calomel est toujours positive, par rapport aux électrodes à hydrogène et que la F. É. M. des piles, qui diminue d'abord constamment, en raison inverse de la concentration en glucose, tend vers une limite. A l'aide de la formule

$$\frac{\pi_H - 0{,}2835}{0{,}0002\ T} = \frac{\pi_{20} - 0{,}2835}{0{,}0581} = -\log_{10} c_H = p_H \qquad [4]$$

on calculera les p_H et les c_H de chaque solution et on les inscrira à la place convenable dans le tableau.

Il ne faut pas oublier que la formule (4) n'est strictement valable que pour la température de 20° : c'est pourquoi nous opérons dans un thermostat. Supposons que la température vienne à changer simplement pour l'électrode normale. Alors ε_0 — c'est-à-dire la différence de potentiel entre l'électrode normale à hydrogène (p_H = o) et l'électrode normale au calomel — sera différent de — 0,2835 ; à 30°, par exemple, ε_0 = 0,2802. Tout se passe comme si nous avions pris une autre électrode normale, comme niveau potentiel origine (1). La droite AB de la *figure 37 a* qui représente la relation linéaire Il [4], qui existe entre les π_H, et l'exposant des ions s'est déplacée parallèlement à elle-même et est venue en A'B'. Supposons maintenant que l'électrode à hydrogène ait seule changé de température. Alors ε_0 = — 0,2835, mais T ≠ 293°, c'est-à-dire que le coefficient angulaire 0,0002 T de la droite AB a varié. La droite AB pivote autour du point A, comme centre et si, par exemple, la température s'est élevée de 10° la pente de la droite est devenue 0,0601, en augmentation de 20 10^{-4} sur 0,0581 pente à 20° (droite AB''). Si les deux électrodes subissent le changement de température, les deux perturbations se superposent. La droite A'B''' représente la relation entre p_H et π_H, à 30°. Pour une même

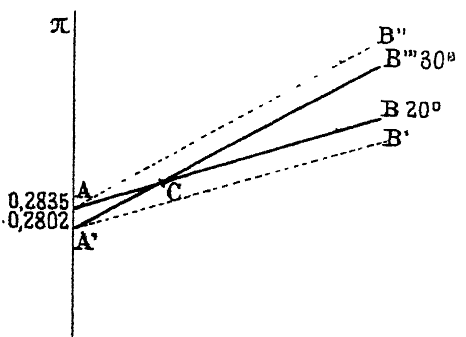


FIG. 37 *a*

(1) Avec une électrode de *n*/10 au calomel ε_0 = — 0,3375 volt, une électrode KCl saturée au calomel ε_0 = — 0,2488 volt, etc.

valeur de $p_H = 5$, une élévation de 1° augmente de $0,0002 \times 5 = 1$ millivolt le potentiel de l'électrode à hydrogène [1] et diminue de 3,3 millivolts celui de l'électrode au calomel. Comme on peut considérer comme linéaire la variation de ε_c avec T, le faisceau des droites AB présente un point enveloppe (le point *c*) qui correspond à peu près à un $p_H = 1,63$, $c_H = 2,34 \cdot 10^{-2}$ et à une F. É. M. = 0,378 volt. La F. É. M. d'une pile ainsi constituée est indépendante de la température (ambiante, de 10° à 40° environ).

Pour se rendre compte de la variation relative de l'affinité du complexe acide, on considérera le rapport

$$\frac{[c] - [a]}{[a]} = \frac{\Delta}{[a]} = D \qquad [5]$$

dans lequel $[a]$ représente la concentration c_H des ions H· de la solution d'acide borique pur et $[c]$ celle de l'acide glucoso-borique (?). On n'a pas à tenir compte de l'ionisation produite par le glucose pur seul, puisque cette substance n'est pas un électrolyte. Les nombres Δ et D sont aussi portés dans les colonnes du tableau. D est considérable lorsque le nombre relatif des molécules de glucose augmente, et tend vers un maximum.



Fig. 37 *b*

On pourra représenter graphiquement la variation de D en fonction du nombre relatif *q* des molécules de glucose $D = f(q)$. On portera sur deux axes de coordonnées rectangulaires les D en ordonnées (1 centimètre = 10 unités de D) et les *q* en abscisses [2] (1 centimètre = 1 molécule de glucose). La courbe est analogue à celle de la *fig. 37 b*. Elle présente un maximum D_m qui correspond à la combinaison de la totalité de l'acide borique à l'état de complexe. Il doit en être ainsi pour deux raisons : 1° Le maximum étant atteint, une addition ultérieure de glucose n'apporte pas d'ions H supplémentaires, puisque ce sucre n'est pas un électrolyte [3], 2° L'angle vif, ou tout au moins la courbure très prononcée du raccordement des deux branches de courbe, montre que le complexe acide n'est pas très dissocié, une addition de glucose n'a donc pas pour effet de modifier p_H.

---

(1) Elle serait double pour une solution alcaline de $p_H = 10$ et ne peut donc être négligée. Le lecteur, qui voudrait s'éviter tout calcul pour la détermination des p_H à partir de π, n'aura qu'à faire usage des *Tabellen für elektrometrische Ionen-Konzentrations-Bestimmungen* (*Matula*, chez Steinkopff, Leipzig, 1917), qui donne de 1/10 en 1/10 de millivolt, les p_H à 20° avec 4 décimales, ainsi que la correction de température. A défaut on construira sur du papier millimétrique, un abaque représentant à grande échelle la *figure* 37 *a*, c'est très suffisant en pratique car les mesures de F. É. M. sont très difficiles si on les veut exactes à plus de 1 millivolt près. La détermination des p_H devient très importante ; on s'en sert par exemple en sucrerie, pour déterminer l'acidité des jus et éviter leur inversion, cause de perte. Dans l'industrie, où l'on n'a pas besoin d'une grande approximation, on emploiera un millivoltmètre avec un dispositif potentimétrique analogue au schéma du montage N° 10, p. 84 (*Appareil Kling et Lassieur*, établissements Poulenc). Pour simplifier les calculs, le cadran du millivoltmètre sera gradué directement en p_H.

(2) Dans la *fig. 37 b* substituer *q* à p_H.

(3) Toutefois D pourrait varier s'il existait un deuxième complexe plus sucré, mais ce n'est pas ce que montre l'expérience, au moins dans les limites de concentrations indiquées.

Cette faible dissociation montre encore que si le complexe borique est acide plus fort que l'acide borique, ce n'est pas un acide bien fort (très dissocié) ; ses sels de soude, par exemple, seront fortement hydrolysés et le titrage à la phtaléine (bien que possible) sera encore délicat.

Si l'on répète l'expérience avec la mannite, la courbe correspondante $D = f(q)$ est beaucoup plus arrondie ; l'acide manno-borique (?) est donc beaucoup plus fort, ses sels de soude moins hydrolysés. On sait, en effet, que le complexe manno-borique est relativement l'un des plus stables de l'acide borique avec les alcools polyvalents, il exige peu de mannite (pour se stabiliser) et permet le meilleur titrage de l'acide borique que nous possédions.

Expérience 26 *b*. — Détermination électrométrique du p_H d'un acide réductible

Emploi de l'électrode à quinhydrone ; ses propriétés [1].

(Einart Bülmann)

Principe. — On ne peut pas toujours se servir de l'électrode à courant d'hydrogène de l'expérience 25 pour déterminer la concentration cH des ions $H^{\cdot}$ d'une solution. Cela arrive quand la solution acide ($NO^{3\prime}$, acides éthyléniques..., etc.) peut être réduite par l'hydrogène du courant gazeux, en présence du noir de platine de la lame de l'électrode comme catalyseur. Dans ce cas, on peut cependant déterminer la cH avec une électrode à hydrogène ; mais on emploie alors une pression d'hydrogène gazeux extrêmement faible (au lieu d'opérer à la pression atmosphérique) et une lame de platine poli. On utilise pour cela la propriété que présente la quinhydrone $[C^6H^4O^2, C^6H^4(OH)^2]$ d'être presque totalement dissociée en solution aqueuse, en ses constituants, la quinone et l'hydroquinone, d'après la réaction

$$C^6H^4O^2, C^6H^4(OH^2) \rightleftharpoons C^6H^4(OH)^2 + C^6H^4O^2. \qquad (1)$$

Or la quinone peut être réduite par l'hydrogène gazeux en hydroquinone, d'après la réaction

$$C^6H^4O^2 + H^2 \rightleftharpoons C^6H^4(OH)^2. \qquad (2)$$

Du fait de la présence de quinone et d'hydroquinone en solution, il existe une pression d'hydrogène gazeux $c'H^2$ déterminée par la loi d'action de masse

$$c'H^2 = k_2 \frac{[C^6H^4(OH)^2]}{[C^6H^4O^2]}.$$

L'expérience montre que cette pression est excessivement faible, de plus qu'elle est constante pour une température donnée. En effet, d'après (1), il se forme autant de quinone que d'hydroquinone, donc les $[C^6H^4(OH)^2]$ et $[C^6H^4O^2]$ dans la solution sont égales et par conséquent $c'H^2 = k_2$. La réaction électromotrice (2) remplace ici la pression atmosphérique, puisqu'elle se charge d'imposer la pression d'hydrogène qui intervient dans la formule de Nernst, pour déterminer le potentiel ε_H de l'électrode à hydrogène

$$\varepsilon_H = A_H + \frac{0,0002}{2} T \log \frac{c^2H^{\cdot}}{c'H^2}$$

(1) Addition du traducteur. Comme d'habitude, les symboles entre crochets signifient des concentrations.

Expérience. — On mesurera la F. É. M. des éléments suivants :

1. Pt bril. /HCl 0,1 *n*, Quinhydrone 0,005 *m* — HCl 0,1 *n* ; H^2 1 atm. / Pt platiné.
2. Pt bril. /KCl 0,01 *n*, Quinhydrone 0,005 *m* — HCl 0,01 *n*, H^2 1 atm. / Pt platiné.
3. Pt bril. /HCl 0,1 *n*, Quinhydrone 0,005 *m* — HCl 0,01 *n*, H^2 1 atm / Pt platiné.
4. Pt bril /HNO^3 0,1 *n*, Quinhydrone 0,005 *m* — KCl *n*, Hg^2Cl^2 /Hg.
5. Pt bril. /HCl 0,01 *n* + NaCl 4 *n*, Quinhydrone 0,005 *m* — HCl 0,01 *n*, H^2 1 atm. /Pt platiné.
6. Pt bril. /HCl 0,01 *n*, { quinone, quinhydrone } saturé — HCl 0,01 *n*, H^2 1 atm. /Pt platiné.
7. Pt bril. /HCl 0,01 *n* + NaCl 4 *n* { quinone, quinhydrone } saturé — HCl 0,01 *n* ; H^2 1 atm. /Pt platiné.

Les électrodes à quinhydrone sont faites tout simplement dans un petit col droit de 50 centimètres cubes, fermé par un bouchon à deux trous. Dans l'un des trous, on enfonce le tube de verre, qui est soudé à la petite lame de platine *brillant* (ou même à une simple spirale de fil de platine de 5 centimètres de long et de $0^{mm},5$ de diamètre), servant d'électrode et plongeant dans l'électrolyte. L'autre trou permet d'introduire la branche du siphon électrolytique qui doit y passer à frottements doux. On verse dans le col droit 25 centimètres cubes de l'électrolyte, auquel on a ajouté, au préalable, un peu de quinhydrone, de façon que la solution soit environ 0,005 *m* (électrodes 1, 2, 3, 4, 5). Il faut dissoudre la quinhydrone dans la solution d'acide et non pas dans l'eau, pour la mélanger ensuite à une solution d'acide. Les électrolytes 6 et 7 sont agités avec un excès de quinone et de quinhydrone, pour les saturer. Les électrodes sont constantes aussitôt après leur fabrication.

Les électrodes de référence sont : soit l'E. N. au calomel (4), soit des électrodes à hydrogène, qui seront fabriquées exactement comme celles des expériences 25 et 26 électrodes (1, 2, 3, 5, 6, 7). On n'oubliera pas de platiner la lame de l'électrode et de faire barboter dans l'électrolyte le courant d'hydrogène d'un appareil de Kipp.

Le siphon électrolytique qui réunit les deux électrodes de l'élément pourra être rempli de KCl *n* (4) ou de la solution acide dans tous les autres couples.

On trouvera que la F. É. M. de l'élément 1 est égale à celle de l'élément 2. Il est forcé qu'il en soit ainsi. Soit π_Q le potentiel de l'électrode à quinhydrone, A_Q son potentiel normal, $c'H^2$ et $c'H^\cdot$ les concentrations de H^2 gazeux et de l'ion $H^\cdot$. D'après la formule de Nernst, la F. É. M. $\pi_Q - \varepsilon_H$ de l'élément 1, est

$$\pi_Q - \varepsilon_H = A_Q + \frac{0{,}0002}{2} T \log \frac{c^2H^\cdot}{cH^\cdot} - A_H - \frac{0{,}0002}{2} T \log \frac{c^2H^\cdot}{cH^2}$$

Or, l'électrode à quinhydrone est une électrode à hydrogène, donc $A_Q = A_H$, par conséquent il vient :

$$\pi_Q - \varepsilon_H = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \left[\frac{c'H^\cdot}{cH^\cdot}\right]^2 + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{cH^2}{c'H^2}$$

Si donc dans les électrodes à hydrogène et à quinhydrone les solutions acides ont mêmes concentrations en ions $H^\cdot$, la F. É. M. $\pi_Q - \varepsilon_H$ de l'élément sera indépendante de cette concentration $c'H^\cdot = cH^\cdot$. C'est ce que les mesures 1 et 2 permettent de vérifier. Dans ce cas, le niveau potentiel E de l'électrode à quinhydrone est égal au niveau potentiel de l'électrode normale à quinhydrone rapportée au niveau potentiel de l'électrode normale à hydrogène. E est positif et assez grand. Cela indique, d'après la relation ($c'H^\cdot = cH^\cdot$ par hypothèse)

$$E = \pi_Q - \varepsilon_H = \frac{0{,}0002\ T}{2} \log \frac{cH^2}{c'H^2}$$

que le rapport $\frac{cH^2}{c'H^2}$ est grand en valeur absolue, et par conséquent que la pression de l'hydrogène est très petite dans l'électrode à quinhydrone. A l'aide de cette expérience, on pourra déterminer la pression $c'H^2 = k_2$ (v. p. 110), dans l'électrode à quinhydrone (cH^2 égale environ une atmosphère).

La F. É. M. de l'élément 3 est différente de celle des éléments 1. 2. Cela vient de ce que $c'H^\cdot = 10\ cH^\cdot$ On vérifiera qu'on a bien dans ce cas

$$\pi_Q - \varepsilon_H = \frac{0{,}0002\ T}{2} \log [10]^2 + E$$

L'élément 4 permet de mesurer le p_H de la solution d'HNO^3 $n/10$. On emploie ici l'E. N. au calomel, comme électrode de référence, ce qu'on ferait pratiquement pour éviter d'utiliser un appareil de Kipp, ce qui est plus compliqué. Le niveau potentiel de l'électrode normale à quinhydrone, par rapport à l'E. N. au calomel, est $E - 0{,}283$ à 20° (v. p. 90, *fig. 36*) ; il est positif par rapport à E. N. Appelons ε_Q la F. É. M. de l'élément 4 ; on en tire

$$p_H = \frac{(E - 0{,}283) - \varepsilon_Q}{0{,}0581} \qquad (I)$$

La F. É. M. de l'élément 5 n'est pas la même que celle de l'élément 2. Cela provient de la présence du NaCl, qui déplace l'équilibre (1), page 110. En effet, l'électrode à quinhydrone est régie par les deux équilibres.

$$[C^6H^4O^2, C^6H^4(OH)^2] = k_1\ [C^6H^4O^2] \times [C^6H^4(OH)^2] \qquad (3)$$

et

$$c'H^2 = k_2 \frac{[C^6H^4(OH)^2]}{[C^6H^4O^2]} \qquad (4)$$

dans lesquels il y a quatre concentrations variables : $c'H^2$, $[C^6H^4O^2, C^6H^4(OH)^2]$, $[C^6H^4O^2]$, $[C^6H^4(OH)^2]$. Comme on ne dispose que de deux équations pour quatre inconnues, on ne peut pas maintenir constant et égal à 1 le rapport $[C^6H^4(OH)^2] : [C^6H^4O^2]$; donc $c'H^2$ varie avec la quantité de sel contenue dans la solution acide, et partant le niveau potentiel E. Mais si l'on sature de quinhydrone solide et de quinone solide, on imposera les concentrations de ces substances dans la solution, d'après la règle des produits de solubilité ; et la présence de sels ne pourra pas modifier ces concentrations. On tire de là :

$$c'H^2 = k_2 \frac{[C^6H^4O^2, C^6H^4(OH)^2] - k_1\ [C^6H^4O^2]}{(C^6H^4O^2)}$$

où tout est constant ; donc l'électrode est maintenant constante. Les mesures des F. É. M. des éléments 6 et 7 permettent de vérifier ces conclusions. Pour

déterminer le p_H d'un acide avec l'électrode à quino-quinhydrone (en employant l'E. N. au calomel comme électrode de référence) il suffit de substituer à E dans (I) la F. É M. E' trouvée pour l'élément 6. Il est évident qu'on peut construire sur le même principe des électrodes à hydro-quinhydrone.

Il ne faut pas mesurer avec les électrodes à quinhydrone des p_H de solutions alcalines ; parce que l'hydroquinone, acide très faible, peut réagir avec les bases.

§ *e) Piles d'oxydation et de réduction* (1)

(F. 8, 10)

Schéma de montage 11 (page 85).

On préparera les solutions suivantes :

1 litre d'acide chlorhydrique approximativement *n* 10.

I. — Dans 500 centimètres cubes de cet acide chlorhydrique, on dissout environ 0,05 molécule-gramme de chlorure ferreux commercial.

II. — Dans 500 centimètres cubes de cet acide chlorhydrique, on dissout environ 0,05 molécule-gramme de chlorure ferrique.

Solution d'hyposulfite 1/10 normale.

Solution de permanganate 1/10 normale.

Solution de sulfate manganeux.

Deux burettes et une pipette de 25 centimètres cubes.

Appareil de Kipp à gaz carbonique.

Expérience 27. Potentiels des solutions de chlorures ferriques et ferreux.

On doit mesurer les potentiels des solutions de sels ferreux et ferriques. Pour cela, on se sert d'une conserve à collection à col large d'environ 130 centimètres cubes de capacité et dont l'ouverture est fermé par un bouchon de caoutchouc à trois trous. A travers l'un des trou on fait passer un tube de verre, qui est soudé à un fil de platine. Celui-c est soudé à une feuille de platine d'environ 4 centimètres carrés. Par l deuxième trou, on fait passer le tube abducteur en verre, qui plong presque jusqu'au fond et dont l'extrémité effilée est recourbée vers l haut. Enfin, dans le troisième, on enfonce un tube de verre, qui arriv au-dessous du bouchon et qui doit être assez large pour qu'on puisse introduire le siphon électrolytique, rempli de la solution de KCl-*n* qu sert à le réunir avec l'électrode normale.

(1) *Principes et Applications de l'Electro*, I, chap. VI, § 6, p. 136-138.

On prépare d'abord dans une éprouvette graduée, le premier des mélanges indiqué dans le tabeau 7 des deux solutions I et II également et faiblement acide, de chlorures ferreux et ferriques, et on en remplit le vase. Après avoir remis le bouchon, on le relie à l'électrode normale, au moyen du siphon électrolytique, et l'on intercale cette combinaison dans le *schéma 11* (p. 85), à la place de l'élément normal N. On détermine de temps en temps la F. É. M. de cet élément

$$\frac{x\ FeCl^2}{y\ FeCl^3} \Big|\ \text{électrode normale.}$$

tandis qu'on fait passer un lent courant de gaz carbonique.

L'acide carbonique empêche l'oxydation du sel ferreux et sert d'agitateur.

Lorsque le potentiel prend une valeur constante, on fait la lecture définitive et on la porte dans le tableau 7, en face de π, sous le mélange correspondant. On retire ensuite le siphon et l'on prélève, avec une pipette, deux prises de 25 centimètres cubes de solution, pour y déterminer le fer ferreux et le fer ferrique.

On vide alors le vase de l'électrode, on le remplit avec le deuxième mélange et l'on procède exactement comme auparavant. Le temps, qui s'écoule jusqu'à ce que le potentiel devienne constant, est utilisé pour titrer les prises d'essai. La détermination du fer ferreux se fait, d'après ZIMMERMANN-REINHARD (1), au permanganate, après addition de sulfate manganeux: celle du fer ferrique par iodométrie à l'hyposulfite (2). On note aussi les centimètres cubes d'hyposulfite et de permanganate nécessaires pour le titrage d'un *même* volume du mélange. Le rapport des centimètres cubes est égal à celui de $Fe^{III} : Fe^{II}$.

TABLEAU 7.

Mesure N°	1	2	3	4	5	6	7	
Centimètres cubes, solution I	10	20	35	50	65	80	90	
Centimètres cubes, solution II	90	80	65	50	35	20	10	
a) Cent. cubes permanganate n 10								
b) Cent. cubes hyposulfite n 10								
$b : a = cFe^{III} : cFe^{II}$								
π								Moyenne de A
$A = \pi - 0{,}0002\ T \log \frac{cFe^{III}}{cFe^{II}}$								

(1) Treadwell. *Analyse quantitative*, 2e éd. française (Paris, 1919), page 564.
(2) *Id.*, page 628.

Enfin, on calculera encore, pour chacune des expériences, les valeurs de A. d'après l'équation inscrite dans la dernière ligne horizontale. T est la température de l'expérience en unités absolues $t^o c + 273$. La signification de A s'obtient immédiatement, en faisant dans l'équation $Fe^{III} : Fe^{II} = 1$. Alors A devient égal à π, c'est-à-dire que A est le potentiel que présenterait une solution de chlorures ferreux et ferrique, si la concentration du fer ferrique était égale à celle du fer ferreux. C'est pourquoi A est une constante, le potentiel de l'électrode fer ferrique-fer ferreux.

Plus exactement, l'expression

$$A = \pi - 0{,}0002T \log \frac{cFe^{\cdots}}{cFe^{\cdot\cdot}}$$

dans laquelle on a remplacé les concentrations du fer ferrique et du fer ferreux total par celles des ions ferriques et ferreux, devrait être constante. Mais ces deux rapports semblent être approximativement égaux dans les différentes solutions, ce qui ne veut naturellement pas dire que chacune des concentrations prise séparément est égale à l'autre : $cFe^{II} = cFe^{\cdot}$, $cFe^{III} = cFe^{\cdot\cdot}$. Seulement, nous ne faisons l'expérience que dans des solutions faiblement acides de sels de fer, en prenant comme anions Cl', $SO^{4''}$ ou $NO^{3'}$ et, dans ces conditions, le rapport $cFe^{III} : cFe^{II}$ est sensiblement le même que $cFe^{\cdot\cdot} : cFe^{\cdot}$ Avec d'autres anions, au contraire, ces rapports peuvent différer beaucoup. C'est ce que montrera l'expérience suivante.

Expérience 28. Influence de la formation d'un complexe sur le potentiel d'oxydation du fer

On remplit le vase de l'électrode d'un mélange de 50 centimètres cubes de la solution I et de 50 centimètres cubes de la solution II (de l'expérience 27), et l'on détermine comme auparavant le potentiel π_1. Ensuite, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution saturée de fluorure de potassium et l'on détermine à nouveau le potentiel π_2. On trouvera que π_2 est beaucoup plus négatif que π_1.

A l'aide de la formule $\pi = A + 0{,}0002T \log \frac{cFe^{\cdots}}{cFe^{\cdot\cdot}}$

calculons pour les deux solutions le rapport

$$\frac{cFe^{\cdots}}{cFe^{\cdot\cdot}} = \text{antilog} \left(\frac{\pi - A}{0{,}0002\ T}\right)$$

en prenant ici pour A la valeur moyenne du tableau 7.

Tandis que ce rapport est pour les chlorures purs voisin de l'unité, donc égal au rapport des concentrations du sel ferrique au sel ferreux utilisées, il est beaucoup plus petit après addition de KF. Cela ne peut venir que d'une diminution, sous l'influence du fluorure, soit de $cFe^{\cdots}$ seul ou soit de $cFe^{\cdots}$ et $cFe^{\cdot\cdot}$, mais en tout cas l'abaissement de $cFe^{\cdots}$ doit être plus grand que celui de $cFe^{\cdot\cdot}$. La force oxydante ou réductrice d'une solution d'un mélange de sels ferreux et ferrique dépend exclusivement du rapport $cFe^{\cdots} : cFe^{\cdot\cdot}$ et, puisque la valeur de π est aussi déterminée par ce rapport même, le potentiel mesure donc la puissance oxydante d'une solution de sels ferreux et ferrique ; plus il est *positif*, plus la solution est *oxydante* ; plus il est *négatif*, plus la solution est *réductrice*.

Par conséquent, si nous mélangeons une solution de chlorure *cuivrique*, avec notre solution I de chlorure ferreux, il n'y aura aucune réduction ; mais si nous avons ajouté au préalable un peu de fluorure de potassium au chlorure ferreux, il se produira un dépôt de chlorure *cuivreux*.

§ *f) Tension de décomposition*

Expérience 29. Potentiels de décomposition de HCl, HBr, HI*n* (1).

(F. **9**, 1, 2, 3 *a*α, 3 *a*β. **14**, 1.)

Principe. — Lorsqu'un courant électrique traverse un électrolyte, l'intensité, la différence de potentiel aux bornes de la cellule et sa résistance, ne sont pas reliés, en général, par la loi d'Ohm : ou plutôt la variation de l'intensité en fonction du potentiel résulte de deux phénomènes : 1° Une chute de potentiel ohmique, qui intervient seule pour de faibles densités de courant ; 2° la décomposition électrolytique, d'abord négligeable (mais qui existe cependant, électrolyse invisible), qui tend à rompre les valences des molécules. Celles-ci réagissent en produisant une F. É. M. antagoniste, qui diminue l'intensité du courant (par rapport au courant ohmique), lequel tend vers une limite (*fig.* 37 *c*). Il arrive pourtant un moment où la limite de résistance des

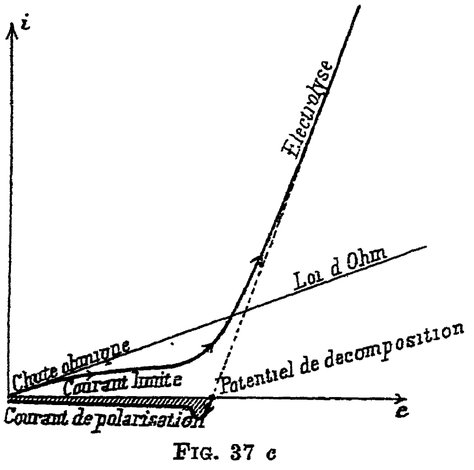


Fig. 37 *c*

(1) Addition du traducteur. V. *Princ. et Appl. de l'Elect.*, chap. VII, p. 138-144.

valences est atteinte, elles se brisent (POTENTIEL DE DÉCOMPOSITION), les ions sont alors déchargés en grand nombre, l'intensité croît énormément avec une petite élévation du potentiel et la chute ohmique n'est plus que d'importance secondaire

Lorsque le courant polarisant cesse, le voltage ne redevient pas nul, car les électrodes, au préalable identiques, se sont chargées de produits de décomposition des ions (accumulateur). La F. É. M. qui apparaît est approximativement égale au potentiel de décomposition, elle pousse un courant (courant de polarisation) de sens contraire au courant polarisant, jusqu'à ce que les électrodes soient redevenues identiques

L'expérience a pour but de déterminer, par l'étude de la courbe : intensité = fonction de la différence de potentiel, la valeur de potentiel, à partir de laquelle le phénomène d'électrolyse est *visible*, c'est-à-dire a une importance pratique.

Schéma et dispositif de montage 11a.

AB Résistance potentiométrique (20 ohms)

C Bécher de 125 cent. cubes

D Agitateur en verre.

E Deux accumulateurs.

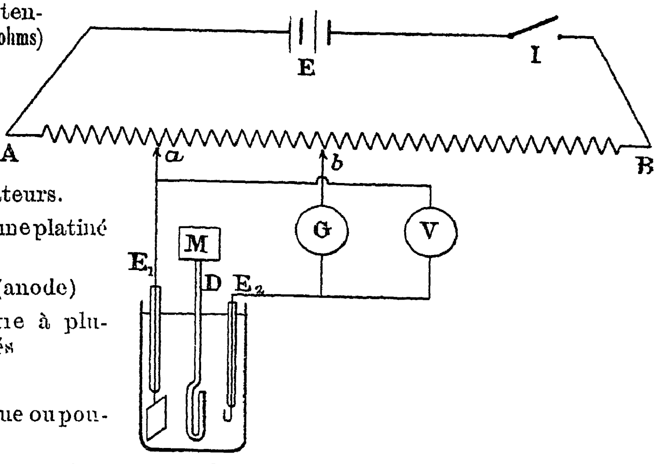
E_1 Cathode de platine platiné 2 × 2 cm².

E_2 Fil de platine (anode)

G Milliampèremètre à plusieurs sensibilités

I Interrupteur.

M Moteur électrique ou poulie entraînée.



V Voltmètre de 0 à 3 volts en 1/100 de volt (résistance élevée > 2.000 ohms).

Exécution de l'expérience — On prépare une solution d'HCl *n*. Les électrodes sont soudées à des tubes de verre et enfoncées dans un gros bouchon percé d'une large ouverture centrale, dans laquelle passe l'agitateur. Le bouchon est enfoncé sur le bécher. On verse dans le bécher suffisamment d'HCl *n* pour que les électrodes plongent dans la solution. On rapproche ensuite les deux curseurs *ab*, jusqu'à ce qu'ils soient presque en contact, on dispose tout comme il est indiqué sur le montage et l'on commence l'expérience.

On met en marche l'agitateur, puis on ferme l'interrupteur I. Le milliampèremètre est d'abord disposé à la sensibilité maximum $\left(\frac{1}{10}\text{ de milli}\right)$. On écarte un peu les curseurs *ab*, de manière à avoir une déviation appréciable au galvanomètre (1 milli environ). Lorsqu'au bout de quelques minutes, l'intensité est devenue sensiblement constante, on fait simultanément des lectures du voltmètre et du milliampèremètre *i*. Puis on écarte un peu plus les curseurs, ce qui augmente l'intensité et l'on répète les mêmes lectures que plus haut, etc. On

continue ainsi, en augmentant l'intensité, d'abord par bonds de 1 milli environ jusqu'à 10 milliampères, puis par 10 milli jusqu'à 100 et etc..., jusqu'à ce que le voltmètre indique une différence de potentiel de deux volts environ au moins. On rassemble les résultats dans un tableau analogue au tableau suivant :

ι en volts	i en milli	$\frac{di}{de}$

Bien entendu, on sera obligé de changer le shunt (de borne) du galvanomètre quand on aura atteint la déviation totale, 10 milli par exemple. En changeant le fil sur la borne de 100 milli = 100 divisions, on ne s'étonnera pas que le voltage et l'intensité aient beaucoup augmenté, cela tient à la résistance de l'instrument qui a beaucoup diminué. Il suffit de rapprocher les curseurs *ab*, pour ramener le galvanomètre et le voltmètre aux déviations initiales avant la permutation, naturellement avec une précision dix fois moindre pour le galvanomètre.

A l'aide des lectures du tableau, on construit une courbe figurative, en portant les intensités en ordonnées et les potentiels en abscisses. On obtient une courbe analogue à la courbe HCl *n* de la *figure* 37 *d*. L'intersection avec l'axe des abscisses de la tangente à la courbe en T, donne la valeur P du potentiel de décomposition de HCl *n*. Elle coïncide à peu près avec celle qui correspond au brusque accroissement de $\frac{di}{de}$.

On trouve approximativement la même valeur : 1° en diminuant l'intensité jusqu'à zéro et en lisant l'indication du voltmètre. 2° L'électrolyse se produisant depuis une minute environ, sous 2 volts, on détache le fil du curseur *a*, tout en observant le voltmètre. L'aiguille tombe brusquement de 2 volts au potentiel de décomposition de HCl-*n*, semble s'y arrêter un instant, et revient lentement au zéro. On note cet arrêt. 3° On observe le dégagement gazeux sur la cathode, tout en rapprochant lentement les curseurs. A un moment donné, le dégagement cesse, il reprend lorsqu'on les écarte à nouveau. En diminuant l'amplitude de cet écart et en regardant attentivement, à la loupe au besoin, les bulles se former sur la cathode, on s'efforcera de trouver exacte la position des curseurs, pour laquelle l'hydrogène cesse de se dégager. Le voltmètre indique alors le potentiel de décomposition de HCl*n*.

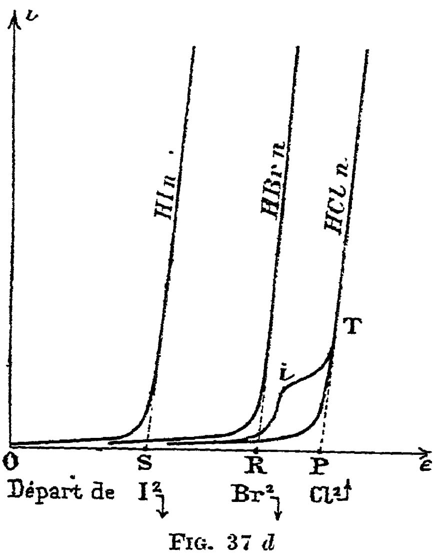


FIG. 37 *d*

On répétera cette expérience en ajoutant dans la solution d'HCl-n un peu de bromure de potassium (solution KBr n environ) d'abord, puis d'iodure de potassium Après chaque addition, on déterminera les courbes de potentiel relatives à HBr-n et HI-n et les tensions de décomposition correspondantes R et S.

On n'omettra pas de couper après l'électrolyse (de préférence avec HCl-n) le circuit des accumulateurs E On observera au galvanomètre un courant négatif. Si le voltmètre a une résistance suffisante, 3.000 ohms environ, et si le circuit du galvanomètre a une résistance de 500 ohms, on pourra même relever grossièrement la courbe du courant de polarisation.

Explication. — Les acides halogènés se décomposent sous l'influence du courant

$$2\,HX \underset{\text{pile}}{\overset{\text{électrolyse}}{\rightleftarrows}} H^2 \uparrow + X^2 \uparrow$$

Cette réaction peut se subdiviser en trois réactions partielles :

Ionisation : $2HX \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2X'$.
Décharge anodique $Cl^2 - 2\mathcal{F} \longleftarrow 2Cl'$
Décharge cathodique : $2H^{\cdot} - 2\mathcal{F} \longrightarrow H^2$

Il se trouve que la décomposition est réversible, c'est-à-dire que les gaz dégagés peuvent se recombiner, en faisant apparaître une F. É. M. justement égale au potentiel de décomposition La F. É M. de la pile à gaz

platine platiné H^2at / HXn X^2at platine

est donnée par la relation (p. 94).

$$\varepsilon X^2 - \varepsilon H^2 = \frac{RT}{2\mathcal{F}}\, ln\, k\, \frac{cX^2}{c^2X'} - \frac{RT}{2\mathcal{F}}\, ln\, k'\, \frac{c^2H^{\cdot}}{cH^2}$$

Comme la solution est sensiblement normale en ions H, le potentiel de décomposition observé est sensiblement égal à celui de l'halogène, mesuré par rapport à l'électrode à hydrogène $\varepsilon H^2 = 0$ (p 90).

$$\varepsilon X^2 = \frac{RT}{2\mathcal{F}}\, ln\, k\, \frac{cX^2}{c^2X'} = A + \frac{0{,}058}{2} \log\, cX^2 - \frac{0{,}058}{2} \log\, c^2X' \qquad [1]$$

Mais comme la solution, tout au moins au début de l'électrolyse, n'est pas saturée en halogène libre, le potentiel observé est un peu inférieur à celui de la pile correspondante De plus, comme on agite l'électrolyte, pour éviter l'appauvrissement de la solution en ions X' à l'anode, cette saturation est très lente à se produire, ce qui fait que le potentiel observé est toujours plus faible que celui de la pile. D'après la formule, le potentiel croît avec la dilution On se rend compte aussi, d'après la formule, qu'il est légitime de considérer le potentiel de décomposition de la solution HCl-n + KBr-n comme celui d'une solution de HBr-n, puisque la concentration des ions actifs intervient seule dans cette relation

On remarquera que l'intensité croît et que le voltage diminue, quand on remet en marche l'agitateur, après l'avoir arrêté. Cela est dû aux phénomènes d'appauvrissement à l'anode (cX' diminue) et l'effet observé est bien d'accord avec la formule (1)

Nous avons pris une grande électrode comme cathode, et une petite anode, afin de ne produire qu'une faible perturbation sur l'électrode à hydrogène, quand la densité de courant croît énormément sur le fil anodique. Si l'on assimile le système électrode/solution à un condensateur, la couche double anodique

aura une petite capacité c, la couche double cathodique une grande capacité C et si les chutes de potentiel sont respectivement $V' - v'$ et $v - V$ (sens du courant positif), on aura, quand il passe Q coulombs dans le système

$$Q = C\,(v - V) = c\,(V' - v')$$

La différence de potentiel $V' - V$ mesurée est égale à $\frac{Q}{c} - \frac{Q}{C} + v' - v$, comme C est grand par rapport à c, que la chute ohmique $v' - v$ est faible, on voit que $V' - V$ est sensiblement égal au potentiel anodique $V' - v'$ de la couche double.

Nous avons pris une cathode de platine platiné pour nous rapprocher de la réversibilité et des conditions de fabrication de l'électrode normale à hydrogène. Il serait bon de pouvoir sortir une partie de la cathode hors du liquide et de la plonger dans une atmosphère d'hydrogène, mais l'agitation produirait des perturbations ohmiques. On peut platiner l'anode, mais cela ne sert pas beaucoup, parce qu'elle se déplatine dès que le gaz se dégage.

Lorsqu'on décrit rapidement la courbe HCl-n, on arrive à mettre en évidence une inflexion i, *figure 37 d*, qui correspond probablement au potentiel de décomposition de l'eau $1^v,08$. On peut de même, dans la solution de HCl-n + KBr, mettre en évidence deux potentiels de décomposition, celui de Br et celui de Cl, en prenant une concentration faible en KBr par exemple, KBr-$n10^{-2}$ ou 10^{-3}.

Expérience 30. Surtension cathodique du Cu et du Pb [1]

(F. 10, 1.)

Dans l'étude précédente, nous avons fait varier la nature de l'ion déchargé sur une même anode. Nous allons maintenant étudier l'influence de la nature de l'électrode sur le potentiel de décharge d'un même cathion. Étant donné son importance, nous étudierons le potentiel de décomposition de la soude $n/10$, successivement sur une cathode de platine, de cuivre, de plomb.

Schéma et dispositif de montage comme dans l'expérience 29. — On emploiera seulement une anode de 2×2 cm² de platine platiné, des cathodes 2×2 cm² de platine platiné, de cuivre cuivré, de plomb réduit. Cette dernière se fabrique avec une lame de plomb décapée, qu'on oxyde par électrolyse, dans une solution de H^2SO^4, en la prenant comme anode. Ensuite on change de solution d'acide, on prend la lame de plomb comme cathode et on électrolyse à nouveau, avec une lame de platine comme anode. On rince à l'eau distillée et l'on monte l'électrode.

On fera bien de remplacer le voltmètre de l'expérience précédente par un instrument donnant 4 à 5 volts, surtout pour le plomb. Tout étant monté comme dans l'expérience précédente, on verse une solution de NaOH-$n/10$ dans le bécher, puis on met en marche l'agitateur et l'on effectue comme plus haut les déterminations de potentiel sur les couples d'électrodes suivantes :

1° Anode Pt platiné,	cathode	Pt platiné,	tension de décomposition	ε_0.
2° —	—	— Cu cuivré,	—	ε_{Cu}
3° —	—	— Pb réduit.	—	ε_{Pb}

puis on trace sur un même graphique les courbes de potentiel de décomposition.

(1) Addition du traducteur. *Princ. et Appl. de l'Elec.* I chap. VII. p. 144-151 ; II, chap. VIII, p. 177-183.

On trouvera que l'on a

$$\varepsilon_{H_{Pt}} < \varepsilon_{H_{Cu}} < \varepsilon_{H_{Pb}}$$

les différences

$$\eta_{H_{Cu}} = \varepsilon_{H_{Pt}} - \varepsilon_{H_{Cu}}$$

$$\eta_{H_{Pb}} = \varepsilon_{H_{Pt}} - \varepsilon_{H_{Pb}}$$

sont les surtensions du cuivre et du plomb relatives à l'hydrogène

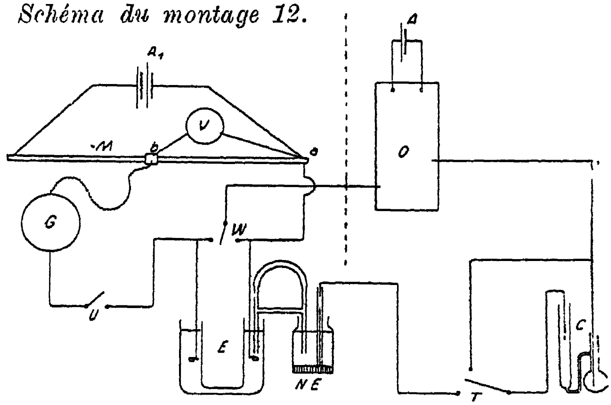
Explication. — L'électrolyse qui est réalisée dans notre appareil, est en réalité l'électrolyse de l'eau, puisque le sodium ne se dépose pas à la cathode et réagit sur le liquide, pour reformer de la soude et libérer l'oxygène. Si les électrodes n'intervenaient pas, les potentiels de décomposition devraient être égaux à celui de la pile à eau distillée, pour tous les couples d'électrodes. Mais comme on verra dans le chapitre de l'analyse électrolytique (p. 162), le potentiel de dégagement de H varie avec la nature de l'électrode

$$\varepsilon = A_H + 0,058 \log c_H - \eta_H$$

η_H représentant la surtension du métal considéré, relative à l'hydrogène. Il se trouve que le platine platiné possède la plus petite surtension Pour pouvoir dégager de l'hydrogène sur une cathode de cuivre ou de plomb, il faudra porter l'électrode a un potentiel plus négatif que celui du Pt platiné et partant utiliser un voltage plus élevé pour la décomposition de l'eau. On dépensera ainsi une quantité d'énergie plus grande, mais l'hydrogène naissant ainsi libéré, est chimiquement plus actif, et pourra produire des réductions plus difficiles D'où l'usage des cathodes de plomb pour réduire les fonctions organiques résistant aux agents ordinaires.

On peut penser que si l'hydrogène se dégage plus ou moins facilement, suivant la nature de la cathode, il doit en être de même pour l'oxygène, suivant la nature de l'anode. En effet, on trouverait que le potentiel de décomposition est plus petit pour le couple Ni+, Pt−; que pour le couple Pt+, Pt− que pour le couple Pb+, Pt−. Le nickel a donc une surtension anodique inférieure à celle du platine platiné Par conséquent l'électrolyse de l'eau coûtera moins cher avec une anode de nickel qu'avec une anode de platine On utilise ces propriétés dans la fabrication de l'oxygène et de l'hydrogène électrolytique. En définitive, on voit que la tension de décomposition résulte de trois phénomènes, deux chutes de potentiel à la couche double de chaque électrode, une chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte Jusqu'ici nous n'avons observé qu'un effet global, nous allons, dans l'expérience suivante, étudier séparément les tensions de décomposition relatives à chaque électrode

Schéma du montage 12.



Expérience 31. Potentiel de décomposition du sulfate de cadmium * (1).

(F. 9; 11, 1.)

A_1 : Deux accumulateurs sont courtcircuités sur un fil M,

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.*, I, chap. VII, p. 139-144 ; II, chap. XI p. 383-385.

de résistance considérable. Ce fil est mis en communication par un contact fixe *a* et un curseur *b*, avec le circuit dérivé *b*GUE*a*. On peut se servir du fil de mesure d'un pont de Kohlrausch, si sa résistance est suffisante pour ne laisser passer que quelques dixièmes d'ampère, ou encore d'un pont cylindrique (v. note, p. 65) formé par un fil enroulé en hélice, sur un mandrin cylindrique. Mais comme les curseurs donnent de mauvais contacts dans l'atmosphère du laboratoire, il est préférable d'utiliser un rhéostat industriel de 50 à 100 ohms de résistance, dont le curseur doit naturellement être muni d'une borne. Le voltmètre V de 0 à 3 volts (de résistance ainsi grande que possible env. 1.000 ohms), indique la tension polarisante, entre les bornes *ab*.

G : est un galvanomètre de Dosen (p. 18), shunté, si c'est nécessaire, avec un rhéostat, pour en diminuer la sensibilité.

U : interrupteur (*fig. 4*, p. 13).

E : cellule de décomposition : Tube en U dont les branches sont un peu plus larges que le tube de liaison. Dans chaque branche est placé un tube de verre, dont le bout est soudé à un fil de platine de 5/100 de millimètre de diamètre. Ce sont les électrodes. Le fil dépasse de 1 centimètre à $1^{cm},5$ au-dessous de la soudure. On courbe ce bout de fil à angle droit et on en fait une spirale plate. On fixe les électrodes de la manière suivante : Le bout de fil de cuivre soudé au platine qui dépasse, est rabattu, courbé deux fois à angle droit et pincé extérieurement contre le bord du tube, à l'aide d'une bague de caoutchouc. Le tube est soutenu par la branche transversale, au moyen d'une pince fixée à un support.

E. N. : L'électrode normale est réunie par un siphon électrolytique avec la solution du tube en U ; l'embouchure du siphon ne doit pas être au-dessous de la spirale de l'électrode. On y arrive aisément, en élevant ou en abaissant l'électrode normale. Le circuit polarisant est à gauche du trait ponctué, le circuit de compensation est à droite. D'après le *schéma 11*, il se compose de

A : un accumulateur de deux volts,

O : boîte à décades d'Ostwald,

C : électromètre capillaire,

T : Manipulateur de l'électromètre.

Le tube en U est rempli d'une solution de $CdSO^4n$ additionnée d'une goutte de H^2SO^4 dilué et le siphon est rempli d'une solution saturée de K^2SO^4.

Dans l'expérience qui suit, il s'agit de faire varier par bonds la tension polarisante, sur les deux électrodes de la cellule de décomposition : de mesurer, après chaque bond, par la méthode d'opposition, les niveaux potentiels de la cathode et de l'anode, par rapport à l'électrode normale, et d'observer en même temps la déviation du galvanomètre.

Avant de faire passer le courant polarisant, réunir, par un fil, les deux électrodes de platine, pendant assez longtemps, puis après les avoir décourt-circuitées, déterminer leur niveau potentiel, par rapport à l électrode normale, en plongeant une branche du siphon d'abord dans l une puis dans l'autre branche du tube en U et laissant l'autre dans l électrode normale. On compense chaque fois la F É. M. par le circuit d opposition, après avoir relié l'électrode avec l'un des fils allant à la boîte à décades, en mettant le commutateur W dans la position convenable. Dans ces conditions, les potentiels des deux électrodes doivent être sensiblement égaux et positifs, par rapport à l'électrode normale. Elles se comportent comme des électrodes à oxygène, dont le platine aurait absorbé l'oxygène de l'air Ensuite, on rapproche les curseurs *a* et *b* et l'on fait passer le courant polarisant, au moyen de l'interrupteur U. Aussitôt, l'aiguille du galvanomètre dévie, mais bientôt après revient au zéro. Au bout de cinq minutes, on mesure à nouveau, de la même manière, le potentiel des deux électrodes de platine Puis on écarte un peu plus les deux curseurs *ab* l'un de l'autre et on mesure le potentiel au bout de cinq minutes, etc., jusqu'à ce que les déviations de l'aiguille du galvanomètre restent constantes et atteignent le maximum d'amplitude mesurable avec cet instrument.

Au début, lorsque l'aiguille du galvanomètre revient rapidement au zéro, on fera croître le courant polarisant, d'abord par bonds rapides, plus tard par petits bonds

Les résultats seront rassemblés dans un tableau construit comme ci-dessous, dans lequel π_C et π_A sont les différences de potentiel, respectivement E. N. /cathode et E. N. /anode, *i* est la valeur de la déviation du galvanomètre, évaluée en divisions arbitraires de l'échelle.

TABLEAU 8.

π_C	π_A	i

A l'aide des résultats de ce tableau, on construira la courbe du courant de polarisation *(fig. 38)* de la manière suivante : Sur une horizontale — l'axe des potentiels — du papier millimétrique, on marque un point *c* et on élève la normale *cd*. A droite et à gauche de cette origine, on porte des longueurs égales, figurant 0,2 volt. *c* représente le potentiel de l'électrode normale, à droite on aura les potentiels +, à gauche les potentiels — des électrodes. Les mesures de π_C et de π_A seront portées à droite ou à gauche de *c* (suivant qu'elles sont + ou —). Au point correspondant, on élèvera une ordonnée et on portera sur celle-ci, à partir de l'horizontale *ab*, une longueur proportionnelle à *i* évaluée en unités arbitraires de l'échelle du galvanomètre. On obtient ainsi deux courbes, d'une forme analogue à celles du dessin. La ligne ponctuée *e f* représente le potentiel des électrodes de Pt, avant le passage du courant polarisant.

Les potentiels de l'anode et de la cathode, d'abord égaux, s'écartent dans des directions opposées, au fur et à mesure que le courant polarisant croît. Mais tandis que celui de l'anode est toujours positif par rapport à l'électrode normale, celui de la cathode est d'abord positif, puis deviendra nul et enfin négatif.

L'intensité du courant est sensiblement nulle ou tend vers cette limite, pour les petites valeurs de la F. É. M. polarisante. Cela vient de ce qu'il existe, entre les deux électrodes une force con-

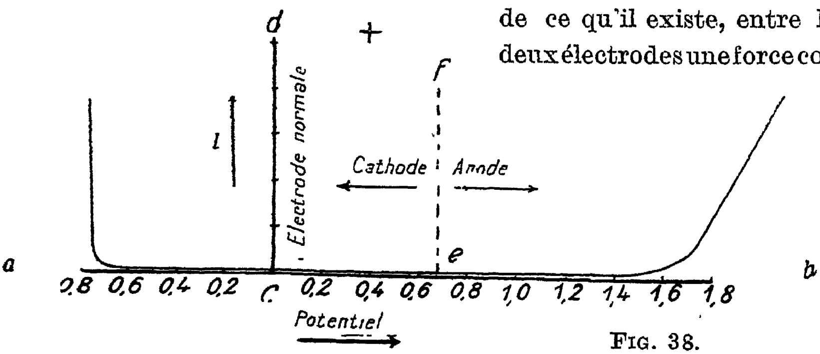


FIG. 38.

tre-électromotrice, une tension de polarisation (p. 53) approximativement égale à la tension polarisante. Mais cette F. É. M. qui, au commencement, n'existait pas, est produite uniquement par le courant de polarisation, qui charge le Pt de petites quantités d'hydrogène et d'oxygène (que le platine absorbe), jusqu'à ce que la tension de polarisation et la tension polarisante deviennent égales. Elle diminue aussi l'intensité du courant, ce qui provoque les à-coups du courant que nous observons au galvanomètre à chaque accroissement de la F. É. M. polarisante. Si le gaz ainsi engendré restait à la même concentration dans les électrodes, après la charge des électrodes, le courant polarisant serait égal au courant de polarisation et le courant total nul. En réalité, les petites quantités de gaz qui s'échappent, fournissent le « courant résiduel », que l'on observe dans la courbe, avant d'atteindre la tension de décomposition.

Quand les électrodes atteignent une différence de potentiel déterminée, alors, à chaque augmentation de la force polarisante, on observe, au lieu d'un accroissement progressif de l'intensité, une variation soudaine du courant, qui se traduit par un *coude* brusque sur la courbe de tension de décomposition. (En réalité, le point anguleux ne peut se voir nettement que sur la courbe cathodique, car sur la courbe anodique le coude n'est pas brusque, mais la courbe est fortement inclinée vers l'axe des abscisses). A partir de ce point, la tension de polarisation est plus petite que la tension polarisante, on trouve à la cathode un dépôt de Cd et à l'anode un dégagement d'oxygène provenant des deux réactions.

$$Cd^{\cdot\cdot} - 2\mathcal{F} = Cd \text{ (métallique)}$$
$$4OH' + 4\mathcal{F} = O^2 \text{ (gaz)} + 2H^2O$$

ce qu'on peut facilement reconnaître, en examinant les électrodes.

La force contre-électro-motrice de polarisation croît avec la concentration de la substance précipitée par le courant et atteint sa limite quand cette substance est arrivée à saturation sur l'électrode. Ceci est vrai — en théorie — pour celle au cadmium, qui est formée par le métal compact, et pour celle à oxygène, dont la pression dépasse celle de l'atmosphère.

La différence de potentiel entre les deux points anguleux est la tension de décomposition de la solution de $CdSO^4$; cette tension *(schéma du montage 12, p. 121)* est plus petite que celle *ir* indiquée par le volt-

mètre V, pour le circuit dérivé *aEUGb*. Les deux potentiels correspondants aux points anguleux, sont le potentiel de précipitation du Cd en solution $CdSO^4 n$ et de formation de O^2 secondaire, ou plutôt de $SO^{4''}$ qui réagit avec l'eau :

$$2\,SO^4 + 2\,H^2O = 2\,H^2SO^4 + O^2 \uparrow$$

Ces deux potentiels doivent être atteints en même temps, car il ne peut pas y avoir décomposition à une électrode et pas à l'autre.

On fait passer le courant, pendant un moment, avec une tension un peu supérieure à celle qui correspond à la décomposition, puis on l'interrompt ensuite. Aussitôt après, on mesure le potentiel anodique. On trouve que celui-ci s'est éloigné du *point anguleux* considéré et s'est rapproché de celui de l'électrode normale ; il s'en approche davantage encore si l'on continue les observations. On déterminera de même le potentiel cathodique. On trouve que celui-ci se place près du point anguleux et s'y maintient. Puisque le métal Cd s'est précipité sur la cathode, ce qu'on mesure à présent n'est pas autre chose que le potentiel $Cd\,|\,SO^4Cd\ n$ et il s'ensuit que cette tension est juste suffisante pour la précipitation du Cd d'une solution de $CdSO^4\ n$. La réaction

$$Cd^{\cdot\cdot} - 2\mathfrak{F} \rightleftarrows Cd$$

est réversible. — Le potentiel que nous observons à l'anode, un instant après l'ouverture du courant, est approximativement le même que celui que nous observons lorsqu'on sature l'électrode de Pt avec un courant d'oxygène, à la pression atmosphérique. Mais il est plus négatif que celui du point anguleux de la courbe anodique ; donc le potentiel minima qui doit apparaître à l'anode, sous l'action de la force polarisante, pourra décharger l'oxygène à l'anode et vaincre la pression atmosphérique pour le dégager à l'état gazeux. Le phénomène est donc irréversible (p. 55).

$$4OH' + 4\mathfrak{F} \longrightarrow O^2 + 2H^2O$$

§ g.) *Titrimétrie électrométrique* [1]

Généralités. — On entend par analyse électrométrique, l'emploi, en titrimétrie, du potentiel électrochimique comme indicateur.

Dans l'expérience 21 (p. 94), nous avons vu que le potentiel d'un

(1) Pour plus de détails, V. E. Müller : *Die Elektrochemische Massanalyse* (Steinkopff, Dresde, 1921).

métal — c'est-à-dire sa différence de potentiel vis-à-vis d'une électrode normale déterminée — est donnée à 17°C, par l'équation

$$\varepsilon = \left[A + \frac{0,058}{n}\log c\right] \text{ volt},$$

donc, ne dépend que de la concentration c des ions métalliques. Si l'on plonge, par exemple, une lame d'argent dans une solution de nitrate d'argent, de composition déterminée, son potentiel est aussi complètement déterminé. Si on lui ajoute maintenant, goutte à goutte, une solution d'iodure de potassium, de sorte que l'ion I' précipite l'ion Ag· à l'état de AgI ; la concentration de l'ion Ag· devient toujours plus petite et le potentiel de la lame de plus en plus négatif. C'est au moment où l'argent est précipité quantitativement, que cette variation de potentiel est la plus considérable. On peut donc, à l'instant où le potentiel varie brusquement, déterminer aussi la teneur en argent de la solution à doser, si l'on connaît le titre de la solution d'iodure de potassium.

La théorie du phénomène est la suivante :

Si l'on admet que la solubilité de l'iodure d'argent est en gros 1.10^{-8} molécule par litre, on a, d'après la règle du produit de solubilité, les équations

$$[Ag^{\cdot}] \times [I'] = k^{te}[AgI] = 1.\,10^{-16} \qquad (1)$$

d'où :

$$-\log [Ag^{\cdot}] = 16 + \log [I'] \qquad (2)$$

dans lesquelles les symboles entre crochets signifient des concentrations.

Si nous admettons qu'un litre d'eau est saturé d'AgI, alors on a $[Ag^{\cdot}] = [I'] = 1.10^{-8}$. Ajoutons maintenant, par milli-molécules, soit des ions Ag·, soit des ions I', il en résulte d'après (1) et (2) les concentrations suivantes pour la solution.

Millimolécules ajoutées		Produisent		
Ag	I'	[Ag·]	[I']	$P_{Ag} = -\log[Ag^{\cdot}]$
0	0	10^{-8}	10^{-8}	8
1 (1)	0	10^{-3}	10^{-13}	3
10	0	10^{-2}	10^{-14}	2
100	0	10^{-1}	10^{-15}	1
0	1	10^{-13}	10^{-3}	13
0	10	10^{-14}	10^{-2}	14
0	100	10^{-15}	10^{-1}	15

(1) Si l'on ajoute une millimolécule Ag· à un litre d'eau, la concentration [Ag·] devient 0,001 (molécules par litre) = 10^{-3}. La concentration de 10^{-8} déjà impliquée par la solubilité de Ag· peut être négligée, par rapport à celle produite par cette addition.

Si l'on représente graphiquement les p_{Ag} = — log [Ag·] en fonction des milli-molécules Ag· et I′ ajoutées, on obtient la courbe OW_1M de la

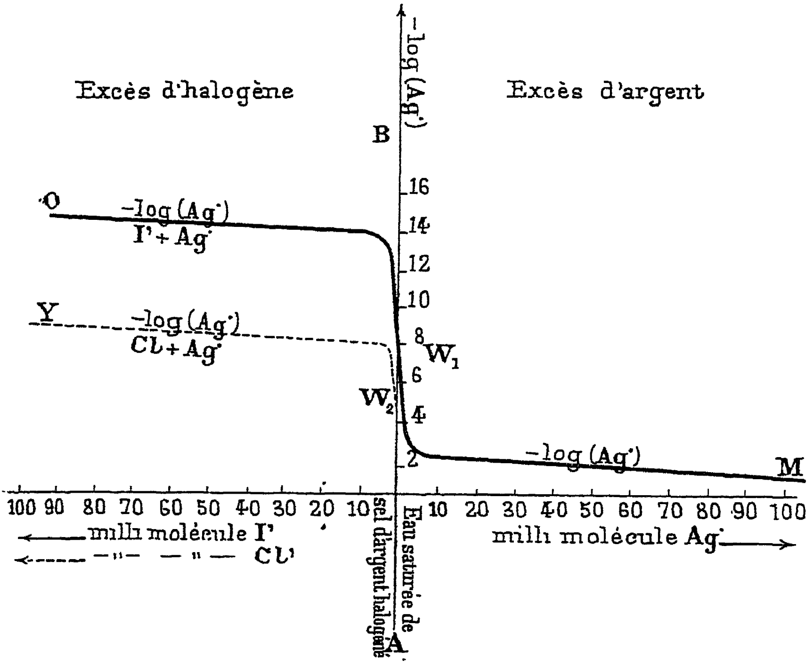


FIG. 38 *a*

figure 38a. La ligne AB correspond à l'eau saturée d'AgI, on porte vers le haut les p_{Ag} croissants, vers la droite les additions d'Ag·, vers la gauche celles de I′.

Comme maintenant d'après

$$\varepsilon = A + 0{,}058 \log [Ag^{\cdot}]$$

le potentiel de la réaction

$$Ag + \mathfrak{F} \rightleftarrows Ag^{\cdot}$$

est déterminé par log [Ag·], le potentiel d'une lame d'argent qui plonge dans de l'eau saturée d'AgI est une fonction des additions de Ag· et de I′, qui se représente par la même courbe.

Si je prends alors un litre d'une solution d'$AgNO^3$ $m/10$, la [Ag·] correspond ici au point M, c'est-à-dire qu'il y a 0,1 molécule ou 100 milli-

molécules d'$Ag^{\cdot}$ par litre en supposant la dissociation totale, pour plus de simplicité. Si je lui ajoute goutte à goutte une solution de KI *m*/10, [$Ag^{\cdot}$] deviendra plus petit, par suite de la précipitation progressive de AgI, et — log [$Ag^{\cdot}$], ainsi que le potentiel de la lame d'argent immergée, se déplaceront sur la courbe vers la gauche. Quand 1.000 centimètres cubes de KI *m*/10, c'est-à-dire 100 milli-molécules I′ ont été ajoutées, on arrive sur la courbe au point d'inflexion W_1, car alors $Ag^{\cdot}$ a pratiquement disparu complètement, et une addition ultérieure de KI fait apparaître un excès de I′. En augmentant ceux-ci, on décrit la courbe vers le point O.

La courbe dessinée est valable pour le cas où nous supposons ajouter des milli-molécules de $Ag^{\cdot}$ et I′, sans changement du volume. Lorsqu'au contraire nous ajoutons goutte à goutte une solution de KI, nous produisons simultanément une dilution et par conséquent la variation du potentiel ne peut pas correspondre exactement à la courbe. Néanmoins, l'allure de la courbe des potentiels reste la même, en ce sens surtout qu'elle présente un point d'inflexion au moment où [$Ag^{\cdot}$] est devenu égal à [I′], où par conséquent l'iodure ajouté est équivalent au sel d'argent ; de sorte que le nombre de centimètres cubes de KI utilisé pour obtenir ce point d'inflexion, indique exactement la quantité d'argent existant dans la solution.

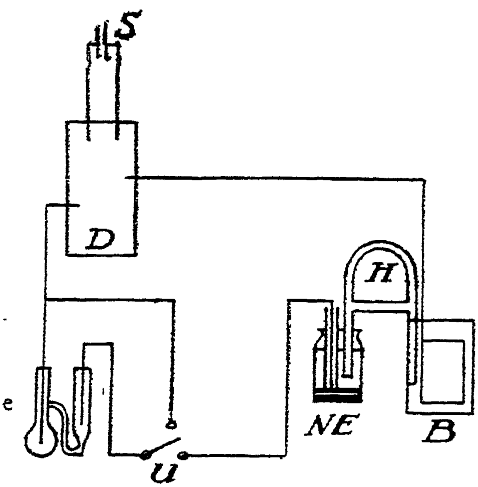
Si nous appliquons le même raisonnement à une solution de chlorure d'argent, dont on suppose la solubilité égale à 1.10^{-5}, nous obtenons la courbe YW_2M, de sorte qu'on peut aussi déterminer l'argent par une solution de chlorure.

Il est évident qu'on peut aussi employer le même procédé pour doser l'iode et le chlore d'une solution de chlorure et d'iodure, au moyen d'une solution de nitrate d'argent de titre connu. La variation du potentiel de l'argent est donnée par la même courbe, mais décrite en sens inverse, de O ou Y vers M.

Expérience 32. Dosage électrométrique des iodures.

Dispositif expérimental et montage. (Voir aussi fig. 38 *b*.)

Schéma de montage 12 a.



S Un accumulateur au plomb.
D Boîte à décades d'Ostwald, *fig. 21*, p. 40.
C Électromètre capillaire avec manipulateur U (*fig. 15* et *16*, p. 32 et 34).
B Bécher de titrage.
NE Électrode normale (*fig. 8*, p. 21).
H Siphon électrolytique (*fig. 9*, p. 21).
G Burette de 50 cm³ cubes, graduée en 1/10 cm³.
Z Tube d'amenée de liquide avec pointe effilée.
F Pince de Mohr à commande à distance.
W Électrode de Winkler en toile de platine.
G Agitateur en verre.
M Moteur.

Expérience. — Le panier W de l'électrode de Winkler est argenté avec 0.1 amp., pendant dix minutes, dans une solution à 10 % de nitrate d'argent. On le met dans le bécher B, après l'avoir soigneusement lavé à l'eau distillée. Dans ce bécher, on verse 25 centimètres cubes d'une solution à doser de KI à peu près *m*/10 et on lui ajoute suffisamment d'eau distillée pour recouvrir complètement le panier.

La burette *g* est remplie d'une solution de $AgNO^3$ *m*/10, de titre connu. Après avoir mis en marche l'agitateur R, on détermine la différence de potentiel entre l'électrode normale EN (1) et le panier W de la manière décrite page 87. Ensuite, on fait couler la solution de la burette *g* centimètre cube par centimètre cube, en mesurant à chaque fois le potentiel (2). Sa variation ne sera d'abord que négligeable. Tant que cette

(1) Si l'on craint la diffusion de KCl du siphon dans le bécher, on peut mettre une solution de KNO^3n dans la branche qui plonge dans la solution à titrer. Pour éviter toute erreur, la branche plongeant dans l'électrode normale et garnie de KCl, a un diamètre un peu plus faible que l'autre, et le trou du bécher de l'électrode normale lui permet juste de passer. *(N. du T.)*

(2) Pour pouvoir rester assis à côté des appareils de mesures, la pince est commandée à distance par une transmission flexible, analogue aux déclancheurs métalliques des obturateurs d'appareils photographiques.

variation est faible, on peut verser rapidement la solution titrée et ne pas mesurer exactement le potentiel. Quand les variations deviennent considérables, on fait les additions par 1/10 centimètre cube et des lectures de potentiel exactes. On continue ainsi jusqu'à ce que les variations soient redevenues petites.

A partir de là, on procède de nouveau par centimètre cube, jusqu'à ce que le potentiel soit redevenu approximativement constant.

On rassemble les résultats dans un tableau analogue au tableau 8*a*.

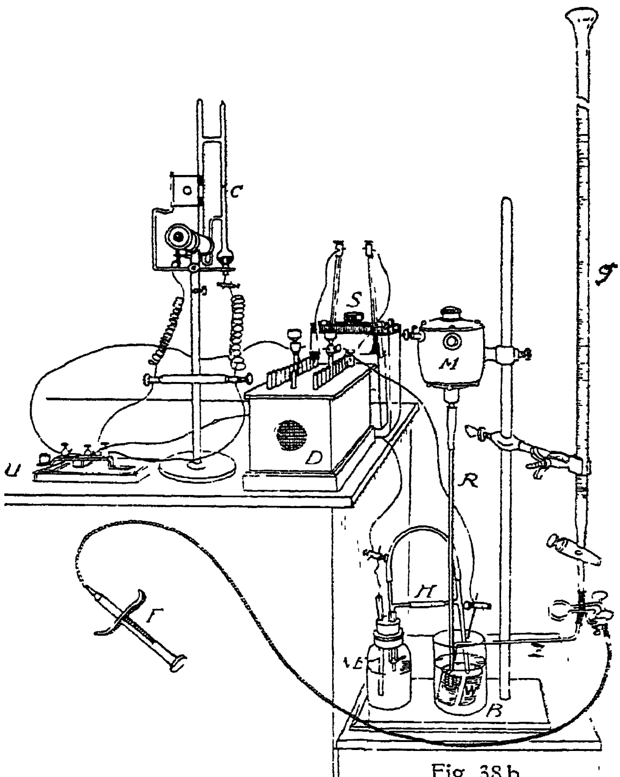


Fig 38 b

TABLEAU 8*a*.

a cm³ Ag NO³ *m*/10	*b* ohms de compensation	*db*/*da*

On peut employer ici les ohms de la boîte à décade d'Ostwald, utilisés pour la compensation au lieu des potentiels qui leur sont proportionnels, puisque seule la *variation* du potentiel intervient. On inscrit dans la troisième colonne la variation du potentiel *db*/*da* produite par 1 centi-

mètre cube de liqueur titrée. Ce quotient présente des maxima pour deux additions et la moyenne arithmétique de celles-ci peut être prise pour le terme du titrage.

On peut encore utiliser les valeurs du tableau pour une construction graphique, en portant les centimètres cubes $AgNO^3$ en abscisses, les ohms de compensation en ordonnées. On se rendra compte qu'en joignant les points ainsi déterminés, on obtient une courbe analogue à celle de la *figure 38a*. En abaissant du milieu de la branche de courbe qui descend brusquement, une normale sur l'axe des abscisses, l'intersection de cette ligne avec l'axe, donne les nombres de centimètres cubes qui sont nécessaires pour précipiter l'iodure quantitativement.

Au moment où l'argent introduit par la liqueur titrée est équivalent à l'iodure, la courbe présente un point d'inflexion. Au point d'inflexion, le coefficient angulaire de la courbe est maximum. Le quotient désigné par db/da dans le tableau est justement le coefficient angulaire de la tangente à la courbe, c'est pourquoi son maximum peut aussi nous indiquer la fin du titrage.

Explication. — Si au voisinage du point d'inflexion, on ajoute la liqueur titrée par $0^{cm^3},1$, on ne peut faire le dosage qu'à $0^{cm^3},1$ près.

Si l'on a eu besoin en tout de 10 centimètres cubes pour le titrage, l'erreur possible est de 1 % ; et, au contraire de 0,1 % si l'on a utilisé 100 centimètres cubes. Mais on peut, autant que possible, choisir la solution à doser, de manière à n'avoir pas à employer trop peu de liqueur titrée. Enfin, si au voisinage du point d'inflexion, on peut verser la liqueur titrée, par portions inférieures à 1/10 centimètre cube, on peut naturellement obtenir une précision plus grande.

Il est remarquable que l'AgI formé, qui reste d'abord en solution à l'état colloïdal, flocule précisément à l'instant où coule la première goutte de solution de $AgNO^3$ en excès. En l'absence d'autres électrolytes, cette floculation est si prompte, que son apparition peut servir d'indication pour la fin du titrage.

Au voisinage du point d'inflexion, on observe qu'il faut un certain temps après chaque addition de solution de $AgNO^3$ pour que le potentiel prenne une valeur constante. Cela provient de ce que l'AgI déjà formé, qui vient en contact avec la goutte introduite de solution $AgNO^3$ concentrée, *adsorbe* un peu $Ag^{\cdot}$, qui est de nouveau partiellement restitué à la

solution par l'agitateur, jusqu'à ce que l'ensemble de la solution diluée soit en équilibre d'adsorption. Mais les faibles variations de concentration que cela implique, influent au contraire, énormément dans cette région, sur le potentiel, comme l'indique la courbe de la *figure 38a*.

Expérience 33. Dosage et séparation électrométrique d'un mélange de chlorure et d'iodure

PRINCIPE. — S'il s'agit d'une solution d'un mélange iodure et de chlorure, AgI est précipité le premier par titrage avec une solution de nitrate d'argent, comme étant l'halogènure le moins soluble. Quand

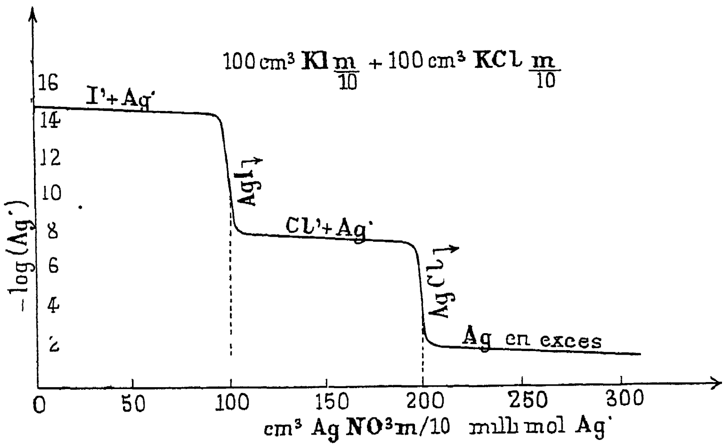


FIG. 38 *c*

ceci a eu lieu [Ag·] ne peut pas prendre une valeur aussi élevée en présence qu'en l'absence de Cl′, car son augmentation est empêchée par la présence de Cl′ et ne peut devenir notable que lorsque celui-ci est précipité à l'état de AgCl. La courbe du potentiel, qui a d'abord la même allure que chez une solution d'iodure pur, ne descend pas vers M après la précipitation de I′, mais reproduit d'abord la courbe du chlore YW_2. Nous avons alors deux points d'inflexion, un premier point pour I′, un second pour Cl′, dont les positions permettent de déterminer l'iodure et le chlorure *(fig. 38c)* [1].

(1) On trouvera dans die *Elektrochemische Massanalyse*, loc. cit., p. 126, la description des possibilités de séparation de Cl', Br', I'. Le professeur E. Muller vient récemment d'appliquer la même méthode au dosage de l'ion Cy' et à sa séparation d'avec les halogènes. (V. *Zeit. für anorg. und allg. Chemie* 121, p 178, 1922). Le virage se produit ici quand tout l'ion complexe AgCy²′ est précipité, ce qui se produit avant la précipitation de tous les autres ions halogènes. *(N. du T.)*

Expérience. — Montage et dispositif expérimental, comme dans l'expérience précédente.

Dans le bécher B de titrage, on met 20 centimètres cubes d'une solution de KI, environ $m/10$ et 20 centimètres cubes d'une solution de KCl, à peu près $m/10$. On ajoute de nouveau de l'eau distillée, jusqu'à immersion complète du panier-électrode et on additionne la solution de 2 grammes de nitrate de baryum. L'agitateur est mis en marche et après dissolution du nitrate de baryum, on titre avec une solution d'$AgNO^3$ $m/10$, comme dans l'expérience 32, avec la différence qu'au voisinage de chacun des *deux* points d'inflexion, les additions de liqueur titrée sont réduites de 1 centimètre cube à $0^{cm^3},1$. En portant les résultats dans un tableau analogue au tableau 8*a*, on obtient deux maxima pour db/da, qui permettent de calculer le nombre de centimètres cubes nécessaires pour la précipitation de I′ et Cl′. Ici aussi on recommande de représenter graphiquement les résultats.

Explications. — En ajoutant goutte à goutte une solution de nitrate d'argent à une solution d'un mélange de I′ et Cl′, AgI peut, à l'endroit où tombe la goutte, au lieu de se précipiter indépendamment, se précipiter avec AgCl, lorsque l'appauvrissement de I′ se produit, même lorsqu'il existe encore I′. Sans doute AgCl peut réagir avec I′, d'après l'équation

$$AgCl + I' = AgI + Cl'$$

lorsqu'il quitte la région de précipitation, pour rentrer dans le sein de la solution : mais cette réaction n'est jamais totale, si le contact n'est pas tout à fait intime. Si donc l'agitation n'est pas très énergique, le premier point d'inflexion se produit trop tard, parce qu'avant la fin de la précipitation de l'iode, il y a déjà un peu d'argent d'employé pour précipiter le chlore.

L'addition de nitrate augmente encore l'inflexion de la courbe et favorise un établissement rapide du potentiel. En sa présence, la floculation du colloïde AgI se fait déjà, longtemps avant l'apparition d'un excès d'AgI. Les colloïdes chargés négativement, auxquels appartient très probablement AgI en présence de I′, sont facilement précipités, surtout par les cations *polyvalents* ; le $Ba^{\cdot\cdot}$ agit en ce sens. En tout cas, on peut diminuer, par une telle précipitation, la surface du colloïde,

et par conséquent empêcher les phénomènes d'adsorption, qui dépendent des actions capillaires, et que nous avons plus haut rendu responsables de l'inertie dans l'établissement du potentiel.

Expérience 34. Dosage électrométrique du zinc (1)

Principe. — Les sels de zinc, en milieu neutre ou peu acide, sont quantitativement précipités par le ferrocyanure de potassium, avec formation d'un ferrocyanure double

$$2\,FeCy^6K^4 + 3ZnSO^4 \rightleftharpoons 3K^2SO^4 + [FeCy^6]^2K^2Zn^3 \downarrow$$

On peut ici aussi utiliser la méthode électrométrique, pour repérer la fin du titrage Le dispositif et le montage sont identiques à ceux de l expérience 32, sauf qu'il faut ici disposer le bécher de titrage sur un support, afin de pouvoir le chauffer.

Expérience

On préparera :

I une solution $m/10$ de ferrocyanure de potassium, c'est la liqueur titrée.
II 600 centimètres cubes de sulfate de Zn $m/30$
III une solution de ferricyanure de potassium à 5 %

On mettra dans le bécher 100 centimètres cubes de $ZnSO^4$ $m/30$, additionnés de cinq gouttes de ferricyanure à 5 % On emploie comme électrode indicatrice une cathode de Winkler en platine brillant Tout étant disposé comme il est indiqué, on chauffe la solution à 75°, on met en marche l'agitateur et on effectue le titrage exactement comme dans l'expérience 32 Comme le rapport du $ZnSO^4$. Feoc est égal à 2/3, quand la précipitation est quantitative, que nos solutions sont respectivement $m/10$ et $m/30$, les 100 centimètres cubes de $ZnSO^4$ $m/30$ doivent correspondre à $100 \times 2/9 = 22,2$ centimètres cubes de Feoc $m/10$.

On pourra comparer les résultats avec ceux donnés par le titrage à la touche (nitrate d'uranyle à 1 %) et à froid, d'après la méthode Galetti-Fahlberg (2).

Explications — Si l'on essaye de repérer la fin du titrage à l'aide du potentiel d'une lame de zinc plongeant dans la solution, on trouve bien qu'au début le potentiel du zinc est déterminé par la réaction

$$3Zn^{\cdot\cdot} + 2KFeoc''' \rightleftharpoons K^2Zn^3Feoc^2 \qquad [1]$$

Il y a une chute brusque de potentiel au voisinage du virage, mais lorsqu'on rajoute du ferrocyanure le potentiel du zinc remonte, s'anoblit et finalement le virage n'est pas net. Cela vient de ce que le zinc est rendu passif par un excès de Feoc, que le Feoc contient toujours du ferricyanure et qu'alors le zinc se comporte comme une électrode à oxygène. Or, l'équation 1 peut se décomposer de deux façons, en réactions partielles :

$$\alpha \qquad 3Zn^{\cdot\cdot} - 6\mathfrak{F} \rightleftharpoons 3Zn \qquad (I)$$
$$\beta \qquad 3Zn + 2KFeoc''' + 6\mathfrak{F} \rightleftharpoons K^2Zn^3Feoc^2$$

(1) Addition du traducteur. Pour plus de détails, voir E. Müller · *Die elektrochemische Massanalyse*, (Steinkopff, 1921) *loc. cit.* p. 126.

(2) *Denigès* Précis de Chimie Analytique, 5e édition (Paris, 1920), p. 644.

Comme le zinc-métal participe à la réaction, nous emploierons une électrode de zinc ; donc le potentiel, fonction de $c\text{Zn}^{\cdot\cdot}$, sera donné par la relation

$$\varepsilon\,\text{Zn} = A\alpha + \frac{0{,}058}{2} \log c\text{Zn}^{\cdot\cdot}$$

Pour les raisons indiquées plus haut, la méthode est impraticable, mais nous pouvons nous tirer d'affaire autrement. Afin d'opérer toujours avec la même quantité de ferricyanure, ajoutons un peu de Feic. L'équation [1] peut se décomposer de la façon suivante :

$$\begin{array}{llll} \gamma & 2\text{KFeic}'' + 3\text{Zn}^{\cdot\cdot} - 2\mathcal{F} & \rightleftharpoons \text{K}^2\text{Zn}^3\text{Feic}^2 & \text{(II)} \\ \delta & 2\text{KFeoc}''' + 2\mathcal{F} & \rightleftharpoons 2\text{KFeic}'' & \end{array}$$

Aucun métal ne participe à la réaction, et comme la réaction δ est un phénomène d'oxydation et de réduction, nous pourrons prendre un fil de platine comme électrode indicatrice. Le platine se comportera comme une électrode à oxygène, exactement comme dans la mesure du potentiel d'oxydation $\text{Fe}^{\cdot\cdot}/\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ de l'expérience 27. Le potentiel pris par l'électrode de platine sera, d'après l'équation δ

$$\varepsilon_{\text{Pt}} = A_\delta + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{c^2\text{KFeic}''}{c^2\text{KFeoc}'''}$$

Maintenant, quand la réaction [1] est totale, on doit avoir

$$c^3\text{Zn}^{\cdot\cdot} \times c^2\text{KFeoc}''' = C^{te} \text{ d'où } c^2\text{KFeoc}''' = \frac{k}{c^3\text{Zn}^{\cdot\cdot}}.$$

Comme la quantité de ferricyanure ajoutée est constante et que le ferricyanure de zinc est beaucoup plus soluble que le ferrocyanure, on doit avoir

$$c^2\text{KFeic}'' = k_1$$

D'où

$$\varepsilon_{\text{Pt}} = A_\delta + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{k_1}{k} c^3\text{Zn}^{\cdot\cdot} = C^{te} + \frac{2}{3}\, 0{,}058 \log c\text{Zn}^{\cdot\cdot}.$$

Par conséquent, tout comme celui d'une lame de zinc, le potentiel de l'électrode de *platine* est une fonction logarithmique de la concentration des ions *zinc*. On voit que le ferricyanure se comporte ici absolument comme un indicateur en volumétrie ordinaire. La réaction δ s'appelle, pour cela, la réaction *indicatrice*, puisque c'est elle qui détermine directement le potentiel de l'électrode. La réaction principale (1) agit indirectement, par l'intermédiaire de la réaction δ.

On opère à chaud, parce que sans cela le potentiel s'établirait trop lentement. Aussi faut-il éviter tout excès d'acide, susceptible de détruire à chaud les complexes cyanés. Il faut aussi éviter la présence de sels ammoniacaux et d'acide acétique ou d'acétates. En opérant avec soin, la précision du dosage dépasse toujours ± 0,2 %.

Expérience 35. Dosage et séparation électrométrique du zinc et du cadmium [1]

Principe. — Les sels de cadmium, tout comme ceux de zinc, précipitent quantitativement par le ferrocyanure de potassium, avec formation d'un ferrocyanure double

$$CdSO^4 + FeCy^6K^4 = SO^4K^2 + FeCy^6K^2Cd$$

La méthode électrométrique est tout à fait analogue à celle qu'on emploie pour le zinc. Ici aussi, on ajoute un peu de ferricyanure, et l'on utilise comme électrode indicatrice un panier de platine de Winkler, en opérant à 70°, pour faciliter l'établissement du potentiel. Ce dosage est un peu moins précis que celui de zinc, surtout avec de faibles dilutions ($m/300$ par exemple), de plus $Cd^{\cdot\cdot}$ n'est pas équivalent à Feoc, mais, pour obtenir des résultats corrects, il faut multiplier le nombre de centimètres cubes Feoc employé, par le facteur empirique 1,036.

Le sel double de zinc étant moins soluble que celui de cadmium, et la différence entre les produits de solubilité étant suffisante, on peut effectuer la séparation électrométrique du cadmium et du zinc. Le montage et le dispositif sont exactement les mêmes que dans l'expérience précédente.

Expérience. — On prépare une solution $m/30$ de $CdSO^4$ 8/3 Aq.

Dans le bécher, on met 50 centimètres cubes de solution de $ZnSO^4$,7Aq $m/30$ (solution II de l'expérience précédente), 50 centimètres cubes de solution de $CdSO^4$, 8/3 Aq $m/30$, cinq gouttes de ferricyanure à 5 % et le panier de platine. On chauffe à 75°. On titre avec la liqueur de Feoc $m/10$ de l'expérience précédente. On aura soin d'agiter énergiquement. La première chute de potentiel, d'environ 15/100 de volt, correspond au zinc On aura soin ensuite de procéder par de petites additions de liqueur titrée. La deuxième chute de potentiel est d'environ 35/100 de volt, elle correspond au cadmium Soit a le nombre de centimètres cubes correspondant à la première inflexion, b celui qui correspond à la seconde Dans la prise d'essai, le nombre d'atomes de Zn qui correspond à a centimètres cubes de Feoc versé est $2/3\ 10^{-4}\ a$; celui de Cd qui correspond à $(b - a)$ centimètres cubes de Feoc versé est $1{,}036\ (b - a)\ 10^{-4}$ [2].

Expérience 35 *a*. La neutralisation d'un acide [3]

(Application à la théorie des indicateurs)

Principe. — Il est évident qu'on peut employer l'analyse électrométrique

(1) Addition du traducteur

(2) La méthode de travail employée dans les expériences 32 à 35 est évidemment celle qui est la plus instructive pour les étudiants, et il est absolument indispensable de l'utiliser au début, pour comprendre le principe de la titrimétrie électrométrique Mais dans la pratique courante, la description de la courbe de potentiel est un peu longue et l'on peut opérer plus rapidement 1° L'instant du virage étant déterminé par un potentiel de « virage », toujours le même, il suffit de mettre dans la boîte à décades, le nombre d'ohms correspondant à ce potentiel et de repérer sur l'électromètre le moment où le ménisque ne dévie plus, c'est-à-dire où ce potentiel est atteint 2° On peut remplacer l'électrode de référence par une électrode de « virage ». Par exemple dans le dosage des iodures, on emploiera une électrode contenant une lame d'argent trempant dans une solution saturée de AgI pur. En opposant cette électrode à celle de la solution à analyser. il est clair qu'au moment où le virage se produit, la F. É. M. de la pile s'annule en changeant de signe. V. n. 1, p. 126. (*N. du T.*)

(3) Addition du traducteur. V. Lewis, *Tr. Chimie Physique*. t. I, p. 207.

au titrage d'un acide fort par une base forte. En effet, l'eau pure est un électrolyte très peu dissocié d'après la réaction

$$H^2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

et comme la concentration en H^2O est pratiquement constante, le produit des ions de l'eau est sensiblement constant (v. p. 105).

$$K^e = cH^{\cdot} \times cHO' \cong 10^{-14}$$

H^2O, $H^{\cdot}$ et OH' jouent ici respectivement les rôles de AgI, Ag· et I' de l'expérience 32; et comme l'addition d'un acide fort ou d'une base forte à l'eau pure est équivalente à celle d'ions $H^{\cdot}$ ou OH', puisque ces substances sont totalement dissociées, le raisonnement de la page 127 est immédiatement applicable au titrage d'un acide ou d'une base forte. Cela provient de ce que AgI, en raison de sa faible solubilité, avait une concentration constante et qu'il en est de même ici pour H^2O, en raison de son excès même.

Pour préciser, supposons, par exemple, qu'à 100 centimètres cubes d'eau pure, on ajoute x millimols de NaOH ou de HCl (c'est-à-dire des millièmes d'ion OH' ou $H^{\cdot}$); ou, ce qui revient au même, qu'on étende x centimètres cubes de NaOH ou KCl normal à 100 centimètres cubes. En répétant le raisonnement de la page 127 on trouvera, pour cOH' et $cH^{\cdot}$ les concentrations suivantes :

x milli $H^{\cdot}$ ou cm^3 HCl-n	x milli OH' ou cm^3 NaOH-n	cOH'	$cH^{\cdot}$	p_H (1)
100	0	10^{-14}	1	0
10	0	10^{-13}	10^{-1}	1
1	0	10^{-12}	10^{-2}	2
0	0	10^{-7}	10^{-7}	7
0	1	10^{-2}	10^{-12}	12
0	10	10^{-1}	10^{-13}	13
0	100	1	10^{-14}	14

Les concentrations en $H^{\cdot}$ sont les mêmes, lors du titrage d'un acide fort par une base forte, parce que le sel qui prend naissance est totalement dissocié. Si l'on forme alors, avec chacune des solutions, une électrode à hydrogène (comme dans les expériences 26*a*, p. 106) et qu'on l'oppose à une électrode normale au calomel, la F. É. M. de la pile ainsi constituée sera

$$\varepsilon = 0{,}283 + 0{,}058\ p_H$$

La courbe du potentiel présentera, elle aussi, un point d'inflexion correspondant à la solution neutre $p_H \cong 7$ (point neutre) et coïncide avec la courbe de dilution (2) d'un acide ou d'une base forte (v. *fig.* 38*e*, p. 141).

Les choses sont assez différentes, comme nous le verrons, lorsque l'acide ou la base, ou tous les deux sont électrolytes faibles. En ce cas, l'hydrolyse du sel se superpose à la dissociation de l'eau. Le titrage devient inexact, parce que : 1° les sautes de potentiel diminuent ; 2° les courbures s'adoucissent ; 3° le point d'inflexion s'écarte du point neutre, vers les p_H croissants (acide faible titré par une base forte) ou vers les p_H décroissants (acide fort titré par une base faible).

(1) Voir page 107.

(2) La courbe des p_H et celle des ε coïncident à l'échelle près. Nous parlons indifféremment de l'une comme de l'autre.

Nous allons étudier quelques types d'acidimétries.

Expérience — Dispositif et schéma de montage, p. 130. On supprimera le moteur et l'agitateur. On préparera en plus un générateur d'hydrogène (appareil de Kipp muni de flacons-laveurs et d'un tube de 50 centimètres, garni de coton, pour éliminer toute trace des solutions de lavage). La burette sera garnie d'une solution de soude ([1]) *n*/10. Le bécher de titrage sera remplacé par l'électrode à hydrogène *fig.* 38 *d*, constituée par une conserve à collection, de 4 centimètres de diamètre interne et de 10 centimètres de haut environ, bouché par un bouchon de caoutchouc à cinq trous. A est un tube de 10 centimètres de long et de 1 centimètre de diamètre (épais d'un demi-millimètre), portant en *b* une petite tubulure latérale (*d* = 6 millimètres, long = 3 centimètres). Ce tube A ([2]) est terminé par un tube capillaire *c* (d_1 = 1,5 millimètre, épaisseur 0,5 millimètre, longueur = 3 centimètres). A l'intérieur, on enfonce un fil de platine platiné (longueur $3^{cm},5$, diamètre $0^{mm},3$), soudé à un tube de verre V (d = $2^{mm},5$) lui-même muni d'un bouchon de caoutchouc à un trou S, jusqu'à ce qu'il arrive à la moitié du capillaire. La tubulure *b* est reliée par un caoutchouc, muni d'une pince à vis, au générateur d'hydrogène. Le fil conducteur G plonge dans le mercure du tube V.

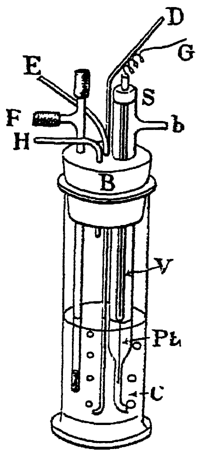


FIG. 38 *d*

E est un petit tube de $2^{mm},5$ de diamètre, réuni à la burette par un tube caoutchouc, qu'on peut comprimer par une pince de Mohr. F = siphon électrolytique(*d* = 6 millimètres) à KCl normal ; l'autre branche plonge, ainsi que celle de l'électrode au calomel, dans un col droit de 60 centimètres cubes, à demi rempli de KCl-*n* Ce dispositif permet d'agiter l'électrode plus commodément si c'est nécessaire. D et H respectivement, sont les tubes (*d* = $2^{m},5$) abducteurs et de dégagement de l'hydrogène. L'extrémité de H est recourbée ⌐¬ et plonge dans un flacon à eau formant fermeture hydraulique (ou plus simplement dans le col droit à KCl-*n*)

L'appareil étant ainsi disposé, on étalonnera, au préalable, la boîte à décades avec un élément Weston (*schéma de mont. 11*, p. 85), et on répétera cette opération pendant les mesures. On n'oubliera pas d'ajuster la burette avant d'achever le montage.

α) On commence d'abord par mettre 50 centimètres cubes d'HCl *n*/10 dans l'électrode à hydrogène et 3 gouttes de méthyl-orange. On fait passer le courant d'hydrogène par *b* et par D. Au bout d'une dizaine de minutes, tout l'air a été chassé, on serre la vis de la pince *b*, puis on appuie doucement sur le caoutchouc, pour faire sortir une ou deux bulles d'hydrogène de C (*fig.* 38 *d*). En cessant la pression, le liquide monte dans le capillaire *c* et vient en contact avec le fil de platine. On fait alors la mesure de potentiel. Quand elle est terminée, on desserre la pince, pour que l'hydrogène barbote à nouveau (ne jamais oublier de desserrer la pince, après chaque addition de liqueur titrée). On vérifiera, avant de commencer l'expérience, que le potentiel est bien constant. Cette forme d'électrode (Pinkhof) est commode, parce que le potentiel atteint sa limite presqu'immédiatement et la conserve très longtemps.

(1) Employer la soude de sodium, il ne faut pas la décarbonater avec $BaCl^2$ par exemple, pour ne pas introduire des anions Cl'.

(2) A = gros tube entourant V

Ensuite, on effectue le titrage, exactement comme dans l'expérience 32, avec cette seule particularité supplémentaire, qu'au voisinage du virage, on notera les changements de coloration de l'indicateur en procédant par addition d'une seule goutte de liqueur titrée à la fois.

On résumera les résultats dans un tableau analogue au suivant :

a centimètres cubes de NaOH n/5	Ohms de compens	ε	$\frac{d\varepsilon}{da}$	p_H	Couleur de l'indicateur

Comme d'habitude, on représentera graphiquement les résultats, en portant les ε et p_H en ordonnées ($\varepsilon + 0,283$ est proportionnel à p_H avec le facteur 0,058. On juxtaposera les deux échelles), et a, les centimètres cubes de NaOH $n/5$ ajoutés en abscisses. Pour chaque expérience, on construit un tableau semblable. On tâchera de déterminer le p_H qui correspond à la teinte sensible du méthyl-orange ; mais comme le virage est très voisin du point d'inflexion, cette mesure n'aura pas la précision de celle de l'expérience suivante.

β) On répétera l'expérience α, en employant 50 centimètres cubes d'une solution d'acide acétique $n/10$. Comme le changement de coloration de l'héliantine est ici beaucoup plus lent, on pourra déterminer aisément le p_H correspondant à la teinte sensible. Pratiquement, on déterminera le p_H qui correspond au début du virage et celui à partir duquel la coloration jaune n'augmente plus. Les p_H extrêmes limitent la zone de virage. Sur le dessin, on représentera cette zone, en traçant deux droites parallèles à l'axe des abscisses, admettant pour ordonnées les p_H limites. De plus, la décoloration se produit bien avant le point d'inflexion, le titrage de l'acide à l'héliantine serait donc très incorrect.

γ) On recommence l'expérience précédente, en employant la phtaléine comme indicateur. Cette fois le virage de la phtaléine coïncide presque avec le point d'inflexion. Mais le p_H de la teinte sensible de la phtaléine est bien supérieur à celui de l'héliantine. On sait que l'eau pure est alcaline à l'héliantine et acide à la phtaléine.

δ) On préparera une solution normale d'acétate de soude, qui soit aussi $n/10$ en acide acétique libre. On vérifiera que cette solution est alcaline à l'héliantine ; son p_H est donc supérieur à celui de la teinte sensible de cet indicateur. Prenant 50 centimètres cubes de cette solution, additionnée de deux à trois gouttes de phtaléine, on répétera l'expérience γ. Comme on s'y attendait, le potentiel de départ est supérieur à celui du virage de l'héliantine. De plus, le virage de la phtaléine se produit un peu avant l'inflexion et il progresse beaucoup plus lentement que dans l'expérience γ.

η) On recommence l'expérience avec 50 centimètres cubes d'une solution n/10 d'acide borique. Cette fois aussi, la solution est alcaline à l'héliantine. Titrée avec de la soude n/5, son potentiel augmente de suite, et le virage de la phtaléine se produit presqu'aussitôt, bien avant l'addition de la quantité de soude théoriquement nécessaire pour saturer l'acide. Enfin, ce virage n'est pas net, et comme le potentiel et la teinte de l'indicateur varient assez lentement pendant le titrage, il est possible, avec cette expérience, de déterminer les p_H extrêmes de la zone de virage de la phtaléine. On tracera aussi cette zone sur le dessin.

Enfin, l'expérience sera répétée avec une des solutions d'acide glucosoborique de l'expérience 26 *a*, page 106, par exemple celle à trois molécules de glucose. Les résultats obtenus seront intermédiaires entre ceux des expériences

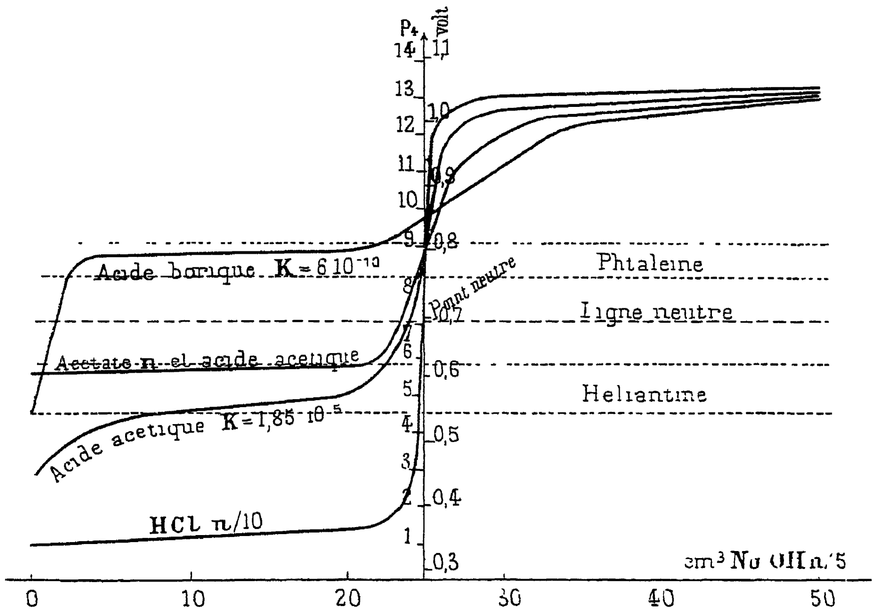


FIG. 38 *e*

δ) et η), avec cette différence que le virage de l'indicateur sera encore moins net que dans l'expérience η ; ce qui permettra d'ailleurs de déterminer plus exactement la zone de virage de la phtaléine et ses p_H.

On tracera de préférence toutes ces courbes de potentiel sur le même dessin, ce qui donnera une figure analogue à la *figure 38 e*.

Explication. — Les indicateurs tels que la phtaléine et l'héliantine sont des substances susceptibles de pouvoir exister sous deux formes tautomères, possédant des colorations différentes et dont l'une est ionisable. Supposons, par exemple, que la forme ionisable soit un acide très faible ROH, qui se dissocie suivant la réaction $ROH \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}$. Lorsque la solution à titrer est très acide, la dissociation de l'indicateur recule ; et, comme il ne peut y avoir

un excès de ROH non dissocié sur l'isomerisation ROH $\rightleftarrows$ HRO, la substance se transforme presque complètement en la forme non électrolyte (comp. l'explication de l'expérience 15, page 72). La neutralisation se poursuivant, il arrive un moment où la solution admet une $cH^{\cdot}$ telle que l'ionisation en proportion finie, de la forme électrolyte devient possible. Au fur et à mesure que p_H augmente, la proportion totale (ion et molécule neutre) de la forme ionisable croît, et il arrive un moment où le changement de coloration devenant visuellement appréciable, on atteint la zone de virage. Pendant le virage p_H augmente toujours et lorsque la teinte et son intensité ne se modifient plus, on a dépassé la zone de virage.

Inversement on conçoit que puisqu'une solution de p_H donné confère à un indicateur donné une teinte de coloration et d'intensité données, il soit possible de déterminer colorimétriquement le p_H d'une solution. C'est le procédé qu'on emploie lorsqu'on ne veut ou qu'on ne peut pas utiliser la méthode électrométrique (colloïdo- et biochimie).

Pour titrer un acide fort par une base forte, les indicateurs donnent tous des résultats corrects, parce que la courbe du potentiel coupe à angle droit leurs zones de virage, et que son point d'inflexion coïncide avec le point neutre. Ce résultat est une conséquence de l'ionisation totale.

Il n'en est plus de même, comme nous l'avons vu, avec un acide faible, tel que l'acide acétique. D'abord le p_H de départ est beaucoup plus élevé. La constante de dissociation k de l'acide acétique étant prise égale à $1{,}85.10^{-5} = \frac{cH^{\cdot} \cdot cCH^3CO^{2\prime}}{cCH^3CO^2H}$; on en déduit que la concentration en ions d'une solution d'acide acétique $n/10$ est $cH^{\cdot} = \sqrt{1{,}85\,10^{-5}.\,10^{-1}} = 1{,}36.10^{-3}$, ce qui correspond à un $p_H \cong 2{,}9$, tandis que celui HCl $n/10$ est égal à 1! Donc la variation du potentiel sera de ce chef d'environ 0,11 volt plus petite. Néanmoins le titrage pourrait être correct (au moins comme celui HCl $n/1000$) si la courbe du potentiel coupait à angle vif la zone de virage de l'héliantine. Mais il n'en est pas ainsi, car l'acétate de soude étant hydrolysé, la courbe du potentiel s'élève et s'arrondit beaucoup plus que la courbe de dilution de l'acide pur. Pour que la solution soit électriquement neutre, on doit avoir :

$$\Sigma \text{ des anions} = \Sigma \text{ des cathions}$$

c'est-à-dire

$$cCH^3CO^{2\prime} + cOH^{\prime} = cH^{\cdot} + cNa^{\cdot}$$

où

$$\frac{k.cCH^3CO^2H}{cH^{\cdot}} + \frac{k_w}{cH^{\cdot}} = cH^{\cdot} + cNa^{\cdot}$$

La concentration $cH^{\cdot}$ est donc donnée par l'équation

$$c^2H^{\cdot} - cNa^{\cdot}cH^{\cdot} - (k_a c\,CH^3CO^2H + k_w) = 0$$

et en résolvant

$$cH^{\cdot} = -\frac{cNa^{\cdot}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{c^2Na^{\cdot} + 4\,(k_a c\,CH^3CO^2H + k_w)}$$

puis développant le radical par la formule du binôme, il vient

$$cH^{\cdot} = \frac{cNa}{2}\left\{-1 + (1 + \frac{2}{c^2Na}(k_a c\,CH^2CO^2H + k_w) + \ldots)\right\}$$

On peut négliger $k_w = 10^{-4}$ par rapport à $k_a = 1,85 . 10^{-5}$, d'où il vient

$$cH^{\cdot} = 1,85 . 10^{-5} \frac{cCH^3CO^2H}{cNa}$$

Au milieu du titrage, par exemple, la solution contient 25 centimètres cubes d'acide acétique $n/10$, soit 25.10^{-4} molécules CH^3CO^2H libre et de même $12^{cm^3},5$ de soude $n/5$, soit 25.10^{-4} ions Na. Donc $cNa = cCH^3CO^2H$ et par conséquent

$$cH^{\cdot} = 1,85 . 10^{-5}.$$

tandis que la concentration en ions $H^{\cdot}$ de la solution d'acide acétique pur $n/20$ serait $cH^{\cdot} = \sqrt{\frac{1,85}{2}}\ 10^{-3}$ (100 fois plus forte). Cette théorie approchée montre que le $p_H \cong 4,73$ est en plein dans la zone de virage du méthyl-orange, rendant l'emploi de cet indicateur impossible.

De plus, on peut se rendre compte que la ligne neutre $p_H = 7$ sera coupée avant la saturation La solution d'acétate pur est hydrolysée partiellement, l'acide qu'elle contient obéit à la loi d'action de masse

$$1,85 . 10^{-5}\, cCH^3CO^2H = cCH^3OC^{2'} \quad cH^{\cdot}$$

Par hypothèse $cH^{\cdot} = 10^{-7}$; le volume de la solution qui contient 50.10^{-4} molécule CH^3CO^2Na étant 75 centimètres cubes, $cCH^3CO^{2'} = \frac{2}{3}\ 10^{-1}n$ puisque l'acétate est totalement ionisé La normalité en CH^3CO^2H que devrait avoir la solution, au passage de la ligne neutre, est donc

$$cCH^3CO^2H = \frac{10^{-7}}{1,85\ 10^{-5}} \times \frac{2}{3} 10^{-1}\, n = 3,6.10^{-4} n$$

Elle contient, par conséquent $75 \times 3,6.10^{-7} = 2,7.10^{-5}$ mol. CH^3CO^2H; comme 1 centimètre cube de NaOH $n/5$ équivaut à 2.10^{-4} molécules d'acide, le passage de la ligne neutre se produit $\frac{2,7.10^{-5}}{2.10^{-4}} = 0^{cm^3},14$ environ avant la saturation réelle.

Dans l'expérience 5 la solution contenant $50 . 10^{-3} + 50 . 10^{-4}$ molécules $= 55.10^{-3}$ molécules d'acétate; $cNa^{\cdot}$ au départ, est environ dix fois plus fort que cCH^3CO^2H. En appliquant la formule 1), on trouve que $cH^{\cdot} = 1,85 . 10^{-6}$.

Le p_H de départ est égal environ à 5,73, la solution est alcaline au méthyl-orange. Au voisinage du point d'inflexion on a $cCH^3CO^2H = \frac{55}{75} . n$ et par conséquent sur la ligne neutre

$$cCH^3CO^2H = \frac{10^{-7}}{1,85 . 10^{-5}} \times \frac{55}{75} n = 4.10^{-3} n$$

La solution renferme $75 \times 4\ 10^{-6} = 3.10^{-4}$ molécules CH^3CO^2H et le passage de la ligne neutre se produit environ à 1,5 centimètre cube de NaOH $n/5$, avant la saturation.

On vérifiera facilement que la solution d'acide borique $n/10$ est alcaline à l'héliantine; puisque sa constante de dissociation est égale à 6.10^{-10}, le p_H de

départ ≦ 5,2. La concentration cH tombe très vite dès qu'on ajoute un peu de NaOH. Par exemple, quand on a versé 2cm³,5 de NaOH $\frac{n}{5}$ la solution est $10^{-2}n$ en $Na^{\cdot}$ et $9.10^{-2}n$ en $B(OH)^3$, on déduit pour cH en appliquant la formule (1).

$$cH = 6.10^{-10} \times \frac{9.10^{-2}}{10^{-2}} = 5{,}4.\,10^{-9}$$

à laquelle correspond un p_H ≦ 8,3. La solution est déjà alcaline à la phtaléine. Mais ensuite la concentration en ion $H^{\cdot}$ varie plus lentement. Quand on a versé la moitié de la quantité de soude théoriquement nécessaire pour la saturation $cH = 6.10^{-10}$, c'est-à-dire qu'une addition de 10 centimètres cubes de soude $n/5$ n'augmente plus p_H que d'une unité.

L'explication de l'expérience ζ est plus délicate. Il se forme assurément un complexe glucoso-borique plus fort que l'acide borique, ce qui abaisse la courbe de potentiel. Au fur et à mesure qu'on ajoute NaOH, le complexe s'ionise et tend à se détruire. On vérifiera que la phtaléine ayant viré, une addition de glucose abaisse de nouveau p_H en stabilisant le complexe.

En résumé, pour qu'un indicateur donne des résultats corrects en titrimétrie, il faut que sa zone de virage soit coupée à angle vif par la courbe du p_H, et que l'abscisse du point d'intersection coïncide avec celle du point neutre. Le méthyl-orange ayant un $p_H < 7$ conviendra donc au titrage d'une base faible, par un acide fort, tandis que la phtaléine ayant un $p_H > 7$ sera utilisée de préférence pour le titrage des acides faibles par une base forte. Dans le cas général d'un acide faible et d'une base faible, il faut choisir un indicateur de p_H intermédiaire entre ceux de départ et d'arrivée. Mais, en général, la zone de virage est coupée trop obliquement pour que le titrage soit très précis.

7e Manipulation : Éléments caractéristiques

Expérience 36. Détermination de la capacité et de l'effet utile d'un accumulateur au plomb

(F. 8, 13c.)

Généralités. — Un accumulteur au plomb, chargé, est une pile galvanique, dont l'électrode négative soluble est formée de Pb finement divisé recouvrant des lames de plomb et dont l'électrode positive se compose de PbO^2 fixé sur des lames de Pb ; toutes deux plongent dans de l'acide sulfurique de conductibilité maximum environ 20 à 22 % (v. p. 67). Cet élément est appelé « accumulateur », parce que les modifications qui ont lieu pendant le passage du courant *(décharge)* se reproduisent en sens inverse pendant l'arrivée du courant de *charge*. Pendant la charge, l'énergie électrique fournie est transformée en énergie chimique, qui se trouve ainsi emmagasinée.

La quantité de courant qu'un accumulateur peut donner, s'appelle sa capacité de courant et s'exprime ordinairement en A-H (ampères-

heure); la quantité d'énergie qu'il peut fournir s'appelle son énergie disponible et se mesure en V-A (volt-ampères) ou W-H (watts-heures).

Pour discuter de l'utilisation technique d'un accumulateur, il faut connaître, avant tout, en plus de sa capacité, son énergie disponible et son effet utile, par unité de volume ou de poids, c'est-à-dire le rapport de la quantité d'énergie utilisable à celle qui lui est fournie.

L'énergie disponible est mesurée par le produit de la tension aux bornes (tension de décharge), observée à la décharge par la quantité de courant fournie (capacité). Comme la tension de décharge d'un accumulateur au plomb diminue d'abord rapidement, mais ensuite très vite, on convient de désigner par capacité de l'accumulateur, la quantité de courant qu'il fournit, jusqu'à ce que sa tension aux bornes soit tombée à 10 % de sa valeur initiale.

La capacité dépend, d'après la loi de *Faraday*, de la masse active des électrodes, un équivalent peut fournir $1\mathfrak{F} = 26{,}86$ A-H. Mais il arrive souvent, ce qui est fait exprès, que la masse active de l'électrode négative est plus grande que celle de la positive, c'est donc cette dernière qui détermine la capacité en courant.

Il est important aussi d'étudier la façon dont les deux électrodes se comportent pendant la décharge. On peut y arriver en mesurant de temps en temps leur potentiel, contre une électrode impolarisable, dans laquelle ne passe aucun courant et de potentiel approximativement constant. En pratique, on peut se servir comme électrode de comparaison d'un bâton de cadmium, plongeant dans l'acide du bain de l'accumulateur. Comme l'acide sulfurique est très bon conducteur, on doit employer un voltmètre de haute résistance pour faire les mesures. Car lorsqu'il y a dans un circuit une différence de potentiel entre deux points, elle varie quand le voltmètre [1] (page 83) qui sert à la mesure, a une

(1) Dans ce genre de mesure, avec une électrode auxiliaire plongeant à un endroit quelconque dans la solution traversée par le courant, on ne détermine pas rigoureusement leur différence de potentiel vis-à-vis de la chute de potentiel entre l'une des électrodes de l'accumulateur et la solution qui l'entoure immédiatement; mais entre elle et une région située quelque part, sur le trajet des lignes de courant, qui va de cette électrode à l'électrode opposée. Soit P_C et P_A, les potentiels des deux électrodes de l'accumulateur, rapportées à la solution immédiatement environnante, P_{Cd} le potentiel de l'électrode de cadmium rapporté à l'électrolyte, et RI la chute de potentiel dans l'électrolyte, alors les potentiels mesurés sont

$$P_{Cd} - \left(P_C + \frac{1}{n}\,RI\right) \quad \text{et} \quad P_{Cd} - \left(P_A + \frac{n-1}{n}\,RI\right)$$

où n est un nombre quelconque, qui est plus grand que 1. Comme RI reste approximativement

résistance qui n'est pas assez grande par rapport à celle qui est située entre les deux points.

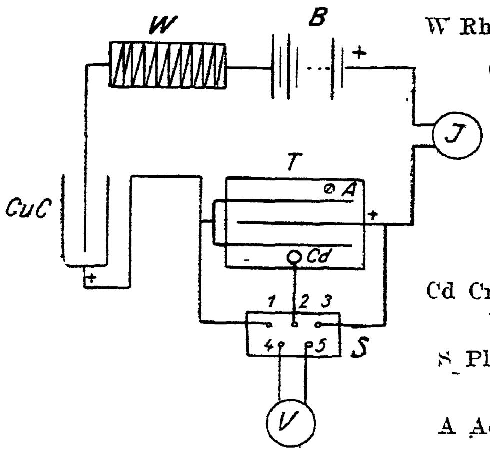
Comme nous l'avons déjà dit, l'effet utile d'un accumulateur est le rapport de l'énergie électrique qu'il peut fournir à celle qui lui a été communiquée par la charge. Donc la charge s'effectue d'une manière analogue à la décharge et, en fait, il est certain que l'énergie récupérée pendant la décharge correspond aussi à celle gagnée pendant la charge qui précéda la décharge.

Expérience.

On utilise un accumulateur de l'*Aktiengesellschaft*, de 12 A-H de capacité et 3 à 4 heures de charge. On commencera par le décharger sur une résistance, en débitant 3 ampères, jusqu'à ce que le voltage aux bornes soit tombé à 1v,5, ce qui se produit au bout de deux ou trois heures — qu'il est laissé à lui-même — pas beaucoup plus longtemps. Ensuite, on commence

LA CHARGE.

Schéma du montage 13.



B Batterie de l'Institut (12-14 volts).

W Rhéostat (page 35).

CuC Voltamètre à cuivre (p. 23).

V Voltamètre de 0 à 3 volts (d'au moins 100 ohms de résistance, divisé en 0,01 volt).

J Ampèremètre de 0 à 5 ampères.

T Accumulateur au plomb.

Cd Crayon de cadmium enfoncé dans un trou, muni d'un tube de verre.

S Planchette à connexions avec 5 godets à mercure (page 13).

A Aéromètre pour les poids spécifiques de 1.000 à 1.500.

---

constant, ces potentiels varient parallèlement à F_C et P_A, et, par conséquent, ces valeurs peuvent être comparées avec la même précision, au cours de l'expérience. C'est ce qui importe seulement dans le cas étudié.

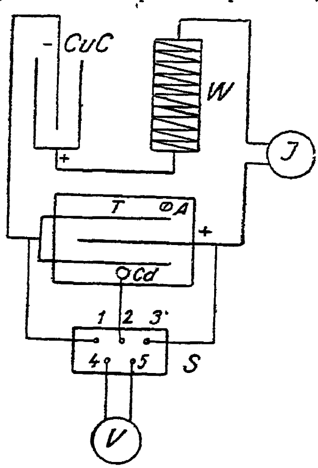
Si l'on veut déterminer les valeurs mêmes de P_C et P_A, on utilise une électrode de référence Hg / Hg^2SO^4, $H^2SO^4 2n$, placée à l'extérieur de l'élément, et l'on réunit l'élément étudié avec l'électrode de comparaison, au moyen d'un siphon rempli d'H^2SO^4-$2n$, de sorte que son ouverture soit tout près de l'électrode, dont on mesure le potentiel, du côté de la paroi de verre. On mesure la F. É. M. de la chaîne ainsi formée par la méthode d'opposition.

Après avoir installé la cathode, préalablement pesée, du voltamètre à cuivre, on fait passer un courant de 3 ampères, qu'on maintient constant pendant toute la durée de la charge, et on lit l'aréomètre plongeant dans le liquide. Au moyen de deux cavaliers placés sur S on mesure de temps en temps la différence de potentiel V entre les godets 1,3 des électrodes de l'accumulateur T (godets 1 avec 4, et 3 avec 5) et entre chacune des électrodes respectivement et l'électrode de cadmium (godets 1 avec 5, et 2 avec 4; ou 2 avec 4, et 3 avec 5). Les lectures des différences de potentiels et des potentiels sont portées sur un tableau, en face de l'époque de la lecture et on construit les trois courbes correspondantes, en portant les temps en abscisses et les potentiels en ordonnées. Lorsque le dégagement gazeux aux *deux* électrodes est bien visible, et que le voltage n'augmente presque plus, on interrompt la charge, on pèse la cathode du voltamètre à Cu et on fait une lecture de l'aréomètre. On laisse reposer l'accumulateur pour le lendemain et on passe alors à la

DÉCHARGE.

Après avoir pesé la cathode du voltamètre à Cu, on décharge l'accumulateur T en maintenant l'intensité constante et égale à 3 ampères. Au commencement du passage du courant, on fait une lecture de l'aréomètre qui coïncide approximativement avec celle de la fin de la charge. Au cours de la décharge, on mesure comme auparavant le voltage total et le potentiel de chaque électrode opposée à l'électrode de cadmium, et les résultats servent à construire des courbes qu'on compare à la courbe de charge. Quand la tension aux bornes est tombée à 10 % de sa valeur initiale, on interrompt le courant, on pèse la cathode du voltamètre et on fait une lecture de l'aréomètre. Du poids de Cu déposé on déduira la capacité de l'accumulateur débitant le courant de 3 ampères.

Schéma du montage 14.
(Notation comme pour le croquis N° 13)



Dans la courbe de tension aux bornes qui est donnée sur la *fig. 39* (p. 149). DKF montre l'allure de la charge et DE de la décharge;

2 volts est le voltage pendant le repos. L'aire DGHE correspond à l'énergie fournie et l'aire DGJF à l'énergie reçue par l'accumulateur ; puisque, comme l'intensité est constante, le nombre de coulombs est proportionnel au temps. L'effet *(énergie)* utile de l'accumulateur est égal au rapport de ces deux aires. On le détermine en pesant successivement d'abord l'aire du morceau de papier DGJF, préalablement découpé, et ensuite DGHE. Les courbes de potentiel des deux électrodes nous renseignent de quelle manière les deux électrodes se partagent les phénomènes qui correspondent à l'aire perdue HEDKFI.

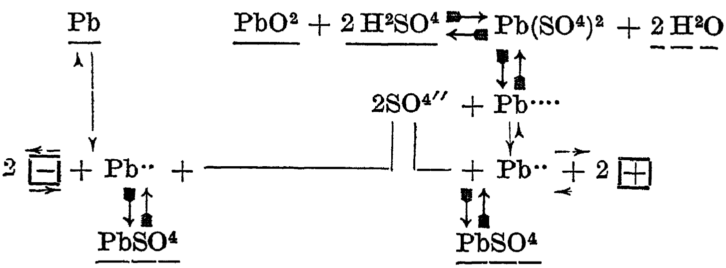
Le courant utile de l'accumulateur correspond au rapport des longueurs des abscisses GH/GJ, et au rapport des poids des dépôts de cuivre pendant la charge et pendant la décharge.

Explication. — La réaction globale sur laquelle est basée la théorie, l'accumulateur au plomb est représenté par l'équation suivante :

$$Pb + PbO^2 + 2\,H^2SO^4 \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} 2\,PbSO^4 + 2H^2O$$

Elle montre, en particulier, que l'acide sulfurique se dilue à la décharge et se concentre à la charge.

Le détail des phénomènes électrochimiques qui se produisent dans l'accumulateur au Pb est donné par le schéma suivant :



Dans celui-ci, les flèches non plumées dirigées en bas et vers l'extérieur, représentent les phénomènes de décharge, celles qui sont dirigées à l'intérieur, ponctuées, et vers le haut, les phénomènes de charge ; les substances soulignées en traits pleins sont celles qui disparaissent à la décharge et apparaissent à la charge ; celles soulignées à traits ponctués, sont celles qui apparaissent à la décharge et disparaissent à la charge ; les flèches plumées indiquent les équilibres chimiques.

Le schéma montre que les réactions des combinaisons du plomb à la charge, sont exactement inverses de celles de la décharge. Si la F. É. M. de valeur P fournie à celles-ci était utilisée de la même façon, les tensions aux bornes à la décharge et à la charge devraient être entre elles dans le rapport P—RI : P + RI. Comme la résistance R de l'accumulateur au plomb est très petite, souvent plus petite que 0,01 ohm, et que P est voisin de 2 volts, les tensions ne devraient différer aux plus hautes intensités que de quelques unités pour cent au plus. Mais l'intervalle observé ici est environ dix fois plus grand. Cela provient avant tout de ce que le potentiel de l'électrode au bioxyde de plomb correspondant à la réaction : $PbO^2 + 4\,H^{\cdot} - 2\mathfrak{F} \rightleftarrows Pb^{\cdot} + 2\,H^2O$ est donné par la formule de Nernst (d'après la p. 94)

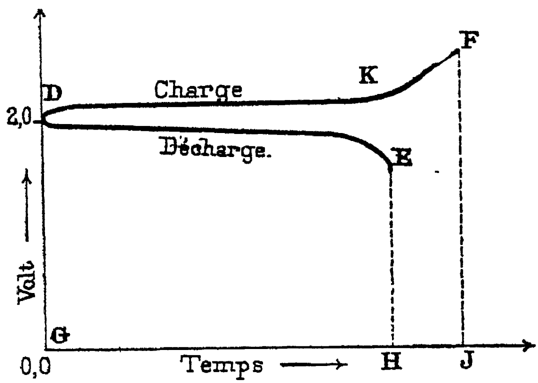


Fig. 39.

$$\varepsilon = \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\, ln\, k\, \frac{cPbO^2 \times cH^{\cdot}}{cPb^{\cdot\cdot} \times c^2H^2O}.$$

Puisque $cPbO^2$ et cH^2O sont constants

$$\varepsilon = \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\, ln\, k\, \frac{c^4H^{\cdot}}{cPb^{\cdot\cdot}}$$

dépend donc, à un haut degré de la concentration des ions $H^{\cdot}$, et par conséquent de l'acide sulfurique de son voisinage immédiat. L'aréomètre ne montrait sans doute qu'une diminution relativement faible de la concentration en acide pendant la décharge, et qu'une réaugmentation égale pendant la charge. Mais puisque, comme notre schéma nous l'enseigne, l'utilisation de l'acide et sa reformation résultent des phénomènes anodiques, la concentration de l'acide à l'électrode de PbO^2 et celle qui règne dans ses pores sont beaucoup plus petites pendant la décharge, tandis qu'elles sont beaucoup plus grandes pendant la charge que dans le reste

de l'électrolyte. Car la concentration à l'électrode ne peut s'égaliser avec celle de l'électrolyte, que par une lente diffusion spontanée. *C'est pourquoi* le potentiel de l'électrode à peroxyde est beaucoup moins positif à la décharge qu'à la charge, et le potentiel P_1 obtenu avec chaque F. É. M. est plus petit que celui de valeur P_2, qui peut surmonter la contre-force électromotrice ; le rapport des deux tensions aux bornes est donc en réalité $P_1 - RI : P_2 + RI$. Conformément à cela, les positions relatives des niveaux potentiels des deux électrodes, mesurés par rapport à l'électrode de cadmium, montrent que la plus grande partie de l'aire perdue KDE provient de l'électrode à peroxyde. Cette façon de se comporter se poursuivra, aussi longtemps que l'acide sulfurique à l'électrode à peroxyde sera utilisé ou produit plus vite, que la diffusion peut se faire avec le reste de l'électrolyte, pour égaliser les concentrations ; c'est-à-dire aussi longtemps qu'on travaille avec des intensités finies, donc qu'on utilise pratiquement l'accumulateur. Plus l'intensité est grande et plus P_1 et P_2 s'écartent l'un de l'autre.

Enfin, quand, à la fin de la décharge, la courbe de l'électrode à peroxyde descend rapidement, cela provient de ce qu'à présent, par suite du manque de capacité de réaction du peroxyde, la solution à l'anode n'est plus saturée par l'acide qui s'est transformé en $Pb(SO^4)^2$; le facteur K, dans la formule précédente, donc l'équilibre qu'il représente, donc la saturation diminue en valeur relative. D'une manière analogue, la saturation de la solution en $PbSO^4$, pendant la charge à l'une des deux ou aux deux électrodes, intervient à un degré tel, que le courant ne trouve plus, à chaque instant, à l'électrode, la quantité de $Pb^{\cdot\cdot}$ correspondant à son intensité ; il doit donc provoquer de nouveaux phénomènes, si son intensité reste constante. Ceux-ci comprennent alors le dégagement d'hydrogène et d'oxygène de l'acide sulfurique et exigent une plus haute tension que le phénomène de charge, qui s'accomplit aux dépens des ions $Pb^{\cdot\cdot}$. Par conséquent, cela montre que s'il ne faut qu'un faible excédent de tension pour obtenir un dégagement d'oxygène sur l'électrode à peroxyde, il faut une surtension plus considérable pour dégager l'hydrogène sur le plomb spongieux. A mesure qu'une partie toujours plus grande du courant s'échappe ainsi pour libérer l'hydrogène, la tension de charge de l'électrode au plomb augmente rapidement de 0,2 à 0,3 volt, pour devenir presque constante quand la plus grande partie du courant est utilisée pour cette réaction. Par conséquent, l'aire perdue

FKDEHJ provient surtout des réactions qui se passent en fin de charge à l'électrode de plomb et il faut éviter de prolonger la charge sans nécessité, lorsque le voltage de la batterie est redevenu approximativement constant.

Exceptionnellement, dans l'emploi de la batterie, on profitera du dégagement de gaz pour agiter l'acide et se débarrasser des variations locales de concentration de l'acide qui se produisent à la charge et la décharge. Une longue surcharge rend aussi plus grossier le sulfate de plomb naissant sur les électrodes à peroxyde, « sulfatage ».

Ce phénomène important pour l'allure de la tension de l'accumulateur au plomb, « les concentrations de l'acide sulfurique au voisinage et loin des électrodes qui ne peuvent s'égaliser que lentement » agit aussi d'une manière importante sur la capacité de l'accumulateur au plomb. D'après le schéma des phénomènes électrochimiques qui s'y jouent, il est démontré que le peroxyde de plomb agit électromotricement par sa transformation en $Pb(SO^4)^2$. Puisque celui-ci intervient par l'acide sulfurique, le peroxyde de plomb ne peut avoir d'action électromotrice qu'en tant qu'il est en contact avec l'acide sulfurique. Mais l'acide sulfurique des pores de l'électrode à peroxyde peut être utilisé avant le peroxyde, par le phénomène de décharge, et pour permettre à la partie restante de se manifester, de nouvelles quantités d'acide sulfurique doivent le pénétrer. Mais cela se produit d'autant moins que le temps offert à la diffusion est plus court, donc que l'accumulateur est déchargé plus vite, avec une intensité plus grande. Alors une certaine quantité de peroxyde de plomb, faute de contact avec l'acide sulfurique, sera éliminé des manifestations électromotrices. Il s'en suit que la capacité d'un accumulateur au plomb n'est pas une grandeur constante, mais devient d'autant plus petite que la durée de la décharge est plus brève, l'intensité du courant de décharge plus grande. Si l'on a déchargé complètement un accumulateur, avec une intensité de courant élevée et qu'on l'abandonne à lui-même, au bout de quelque temps, il présente à nouveau de la capacité : il s'est « rétabli » parce que, pendant la période de repos, l'acide sulfurique a trouvé le temps de diffuser vers le peroxyde de plomb non utilisé.

Une augmentation quelconque de l'intensité du courant de décharge d'un accumulateur ou plutôt d'une batterie, se trouve donc déjà interdite, au point de vue de la meilleure utilisation de la capacité dispo-

nible. On arrive à la même conclusion en considérant la conservation de l'accumulateur. Car les réactions chimiques qui se passent dans l'accumulateur impliquent des variations de volumes, puisque le poids spécifique de la substance qui disparaît est différent de celui de celle qui naît. Si ces phénomènes s'accomplissent trop vite, la structure de masse active se relâche, et elle peut finir par tomber. A cet égard, l'électrode à peroxyde, sur le plomb de laquelle PbO^2 et $PbSO^4$ naissent continuellement l'un de l'autre, est particulièrement très exposée. La technique y remédie en augmentant le plus possible la surface de contact entre PbO^2 et la trame de plomb. Un accumulateur (à Grossoberflächen platte) avec de telles électrodes à peroxyde, permet d'abaisser à *une* heure la durée de la décharge, tandis que celle d'un accumulateur avec électrode en pastille ne peut jamais être aussi brève, ni descendre au-dessous de trois heures.

On s'appuie sur les mêmes considérations pour limiter le courant de charge, avec la circonstance supplémentaire que le phénomène normal de charge implique aux deux électrodes une concentration suffisante en $Pb^{\cdot\cdot}$, qui ne peut pas toujours se compléter avec une vitesse infinie aux dépens de $PbSO^4$. Si celui-ci ne se fait pas assez vite, le dégagement de gaz apparaît bientôt et l'effet utile diminue. On en déduit que la plus haute valeur admissible pour l'intensité du courant de charge doit être beaucoup plus faible que celle du courant de décharge, par exemple avec des anodes à grande surface, la charge exige au moins deux heures.

Puisque l'intensité maxima des courants de charge et de décharge dépend, dans une mesure considérable, de la structure de la masse active, elle ne peut qu'être déterminée empiriquement, pour chaque type d'accumulateur. Ceci est fait par la firme qui a fabriqué l'accumulateur et est indiqué à l'acheteur. Ces limites à l'utilisation des accumulateurs, ont déjà été indiquées plus haut (v. p. 2 et 3). Les phénomènes observés dans la présente manipulation montrent donc que les raisons de ces restrictions à l'emploi des accumulateurs tiennent toujours à la considération des propriétés de l'accumulateur.

Expérience 37. Essai des piles sèches

Généralités. — On entend par pile sèche un élément galvanique, qui contient un électrolyte immobile et complètement enfermé, de sorte qu'aucun liquide ne puisse en sortir ou le diluer.

Elle est employée pour débiter les courants intermittents de faible intensité, de 0,2 à 0,3 ampère et pour débiter de fortes intensités, jusqu'à 10 ampères, mais pendant quelques secondes seulement.

Les piles sèches sont beaucoup employées, par exemple dans les batteries de lampes de poche, que nous avons choisies ici pour l'expérience, à cause de la facilité avec laquelle on peut se les procurer, et de leur prix modique. Elles se composent, dans la généralité des cas, de trois éléments placés en série, du type Leclanché (p. 80), dont nous allons rapidement décrire la fabrication.

Un mélange intime de pyrolusite pulvérisée et de graphite humecté d'un peu d'électrolyte (v. plus bas) est comprimé dans un moule cylindrique, autour d'un crayon de charbon, puis enveloppé dans un chiffon à grandes mailles. Cette « poupée » est alors introduite dans un tube de zinc cylindrique, fermé à la partie inférieure, et centrée avec une croix en carton. On remplit l'espace intermédiaire d'une solution de chlorure d'ammonium à peu près à 20 %, qu'on additionne d'un peu de chlorure de zinc et de sublimé (pour amalgamer le zinc). On laisse reposer quelques heures, afin que la poupée s'imprègne bien, puis on vide le tube et on le remplit de nouveau avec le même électrolyte, dans lequel on a délayé la masse immobilisatrice — par exemple de la farine de blé, avec un peu de plâtre ou analogue. Après un court chauffage à 70-80°, le liquide se prend en masse par refroidissement. On ferme le tube avec un anneau de carton entourant le charbon et l'on y coule de la poix. On fixe au charbon une capsule de cuivre.

Les lampes de poche fonctionnent, en général, avec une ampoule à filament métallique de $3^{v},5$ et 0,2 ampère, qui exige donc 0,7 watt. Elles éclairent encore suffisamment avec la moitié de cette puissance. Lorsqu'elles brûlent avec 0,2 ampère, leur résistance est donc $3{,}5/0{,}2 = 17{,}5$ ohms.

Nous décomposerons une battérie en ses trois éléments et nous ferons sur chacun d'eux l'une des déterminations suivantes :

1° Capacité en courant et en énergie, dans les circonstances qui se présentent quand on les emploie pratiquement ;

2° Puissance pour différentes résistances extérieures ;

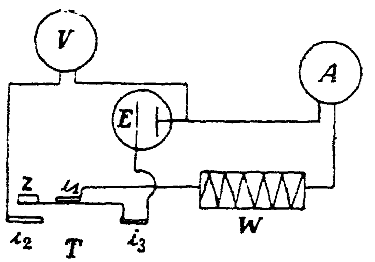
3° Vieillissement.

Expérience.

1° CAPACITÉ EN COURANT ET EN ÉNERGIE.

Comme la batterie d'une lampe de poche est fermée pendant l'usage, sur la résistance approximativement constante de 17 ohms de la lampe, et que chaque élément fournit environ le tiers de la puissance de la batterie, nous fermerons notre élément sur une résistance de cinq ohms, et nous noterons l'intensité du courant, à des intervalles de temps déterminés. On continue l'expérience jusqu'à ce que la puissance soit tombée à la moitié de 0,25, soit à 0,125 watts. Comme la puissance est donnée par $R_e I^2$, on arrête l'expérience quand l'intensité du courant est tombée à $i = \sqrt{\frac{0,125}{r_e}}$ ampère.

Schéma de montage 15.



A Milliampèremètre de 0 à 1 ampère de résistance connue (ampèremètre de précision).

V Voltmètre de 0 à 3 volts (page 19), de 200 ohms de résistance au moins, bien apériodique.

W Résistance de 5 ohms, soit d'une boîte, soit fabriquée (page 39, *fig. 20*).

T Manipulateur (page 34, *fig. 16*).

E Élément étudié.

Pour pouvoir mettre l'élément en circuit, on soude un fil de cuivre au tube de zinc, et un autre à la capsule de laiton du charbon, ou bien on se sert du support dessiné dans la *figure 40.*

a est une plaque de bois ou d'ébonite, de 10 millimètres d'épaisseur, de 60 millimètres de long et de 20 millimètres de large, sur laquelle on fixe, au moyen d'une borne (page 12, *fig. 3c)* kl_1 à vis à bois, une lame de laiton *b* d'un millimètre d'épaisseur.

En face de la borne kl_1 on visse sur *a* une tige de laiton *c*, de 10 millimètres de diamètre et de 60 millimètres de longueur, au sommet de

laquelle on fixe, avec la borne kl_2 une bande de laiton de 3 millimètres d'épaisseur, 10 millimètres de large, 40 millimètres de long. Cette plaque porte une vis de pression s de 20 millimètres de long.

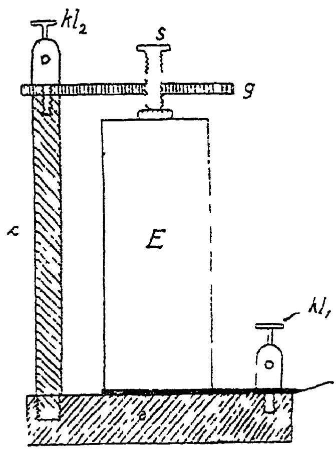


FIG. 40.

On pose l'élément E sur la plaque b, ce qui met le zinc en contact avec kl_1 puis en tournant la vis s jusqu'à ce qu'elle s'appuie sur la capsule de laiton du charbon, on assure la liaison du charbon avec kl_2.

Grâce aux bornes kl_1 et kl_2 on peut commodément mettre l'élément en circuit.

Les touches i_1 et i_2 du manipulateur T *(schéma 15)* sont d'ordinaire reliées ensemble, et lorsqu'on a fermé le circuit, au préalable ouvert, — entre A et W — l'élément est mis en circuit à son tour, et l'expérience peut alors commencer. Chaque fois qu'on a fait une lecture d'intensité, on détermine immédiatement, après la F. É. M. à circuit ouvert, avec le voltmètre V, en appuyant sur la touche z du manipulateur T, ce qui coupe le circuit entre i_1 et i_3 et connecte i_1 et i_2. Cette lecture doit se faire très vite, car on observe que lorsque le voltmètre reste longtemps en circuit, la F. É. M. de l'élément, qu indique l'instrument, augmente avec le temps et il s'agit de déterminer la valeur la plus faible à l'instant initial.

On réunit les résultats de la série des mesures, dans un tableau analogue au suivant :

TABLEAU 9

R_e = 5 ohms (ou plus exactement 5 ohms + la résistance de l'ampèremètre :

TEMPS en minutes.	i ampères	TENSION aux bornes $\varepsilon = R_e i$	F. É. M.	$R_i = \frac{FEM-E}{i}$	WATTS = i^2R_e ou Ei
0 10 etc.					

On représente graphiquement la variation de l'intensité, en fonction du temps, en portant dans un système de coordonnées rectangulaires, les intensités en ordonnées et les temps en abscisses. Supposons qu'on obtienne une courbe analogue à la courbe *bc* de la *figure 41*, on pourra calculer alors la capacité en courant, en découpant, puis pesant les bouts de papier *aefd* et *abcd* (voir pages 147/148) et en tenant compte que le premier morceau de papier *aefd* correspond à 100 × 0,3 = 30 ampères-minutes.

On peut aussi faire ce calcul plus rapidement et avec une précision suffisante, en comptant le nombre des petits carrés de notre figure 41, dont chacun correspond à 10 × 0,05 = 0,5 ampère-minute.

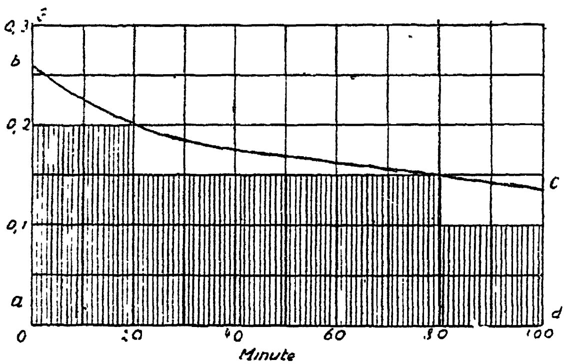


FIG. 41.

On compte d'abord les carrés *entiers*, qui sont à l'intérieur de l'aire *abcd*. Ils sont couverts de hachures et leur nombre est 30 dans le cas présent. Ensuite on évalue à combien de carrés entiers correspond l'aire négligée, non hachurée, coupée par la courbe *bc* ; on trouve 5 carrés. Nous avons donc en tout 35 carrés, à 0,5 ampère-minute, soit 17,5 ampères-minute ou 0,29 ampère-heure. Telle est la capacité du courant, désignons-là par C_c. Soit alors C_e la capacité en énergie, elle est égale

$$C_e = \frac{(C_c)^2 R_c}{t} \text{ watts (volts-ampères heures).}$$

$$\text{car } C_e = E \text{ (tension aux bornes)} \times it$$

$$E = R_e i$$

$$C_e = R_c i \times it$$

$$i\,t = C_c$$

$$i = \frac{C_c}{t}.$$

Dans notre expérience $R_e = 5$ ohms.

$t = 100$ minutes ou 1,66 heure

$C_c = 0{,}29$ ampère-heure

Deux jours après, on répète l'expérience avec le même élément. Au bout de ce temps, il s'est reposé et l'on peut de nouveau obtenir une quantité déterminée d'énergie électrique, mais toujours plus petite que la première, et la mesurer de la même manière.

La résistance intérieure d'un élément a une importance considérable pour sa puissance. Sa détermination d'après la formule

$$R_i = \frac{\text{F.É.M.} - E}{i} \qquad \text{(page 83)}$$

suffit dans la plupart des cas, mais elle donne des résultats trop forts surtout pour les petites résistances.

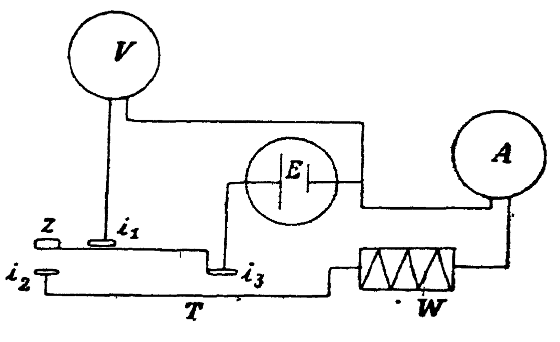
L'erreur que l'on commet toujours, en mesurant la F. É. M. d'un élément avec un voltmètre (page 83), peut être négligée lorsque le rapport de la résistance du voltmètre à celle de l'élément est considérable. Par contre, une erreur importante a la source suivante :

La F. É. M. d'un élément en travail diminue en raison inverse de l'intensité, à cause des phénomènes d'appauvrissement à ses électrodes et augmente de nouveau à l'ouverture. Dans l'équation précédente, nous devons introduire pour F. É. M., celle qui existe quand la pile débite le courant i. Quand nous coupons le courant pour mettre aussitôt en circuit le voltmètre, nous ne pouvons éviter, même par une lecture très rapide, une petite augmentation de la F. É. M. au-dessus de la valeur qui a régné pendant le passage du courant.

2° Puissance pour différentes résistances extérieures.

Schéma de montage 16.

A Milliampèremètre à deux sensibilités, de 0 à 1 et de 0 à 5 ampères (ampèremètre de précision, page 17).
V Voltmètre de 0 à 3 volts (page 19).
W Boîte de résistances (page 39, *fig. 20*).
T Manipulateur (page 34, *fig. 16*).
E Élément à essayer.



Un deuxième élément de la batterie est mis dans un circuit analogue au montage 16, dans lequel on peut se passer du voltmètre. On y intercale l'une après l'autre dans W les résistances 20, 15, 10, 8, 5, 4, 3, 2, 1, 0 ohms, en réunissant chaque fois i_1 et i_2 par une brève pression sur la touche *z* du manipulateur, et lisant l'intensité du courant. La courbe, que l'on obtient, quand on porte sur un graphique les valeurs de l'intensité correspondantes aux diverses résistances extérieures, fournit une bonne représentation de la puissance instantanée de l'élément, sous différentes charges. Celle-ci dépend pour un élément de F. É. M. donnée, en dehors de la résistance intérieure, de la vitesse de réaction du dépolarisant.

3° Vieillissement.

On exige d'une pile sèche non seulement une capacité et une puissance déterminées, mais aussi la conservation de ces propriétés quand l'élément ne débite pas. A l'égard du vieillissement, les différents types d'éléments présentent souvent de grandes différences.

Pour étudier le vieillissement, nous emploierons le troisième élément que nous mettrons en circuit environ tous les 14 jours, suivant le *schéma* 16 (W = 4 ohms). Le voltmètre indique alors le voltage F. É. $M._1$ avant passage du courant. On appuie ensuite sur la touche *z* du manipulateur T, on lit l'intensité du courant et immédiatement après ouverture, encore le voltage F. É. $M._2$ pendant la fermeture du circuit. On rassemble les résultats dans un

Tableau 10.

Temps en jours	F. É. $M._1$	F. É. $M._2$	$E = R_e\, i$	i ampère	$R_i = \frac{F.É.M._1 - E}{i}$

Il est utile aussi de représenter graphiquement i, F. É. $M._1$ et Ri en fonction des valeurs correspondantes du temps.

Dans les études de vieillissement, lorsqu'il ne s'agit pas comme ici d'un simple exercice, on utilisera toujours au moins deux éléments. Dans le cas où l'un d'eux s'abîmerait pour une raison quelconque, on

ne perdrait pas de temps ainsi. Dans certaines circonstances aussi, un élément pourrait présenter des anomalies. De plus on doit juger combien une variation de résistance intérieure ou de toute autre circonstance peut être rendue responsable de l'affaiblissement temporaire de puissance.

Explication. — La réaction admise jusqu'à présent, sur laquelle est basée l'élément Leclanché, est la suivante :

$$Zn + MnO^2 + H^2O = Zn(OH)^2 + MnO \qquad (1)$$

ou, puisque d'après

$$2NH^4Cl + Zn(OH)^2 = 2NH^3 + ZnCl^2 + 2H^2O \qquad (2)$$

l'électrolyte NH^4Cl agit sur $Zn(OH)^2$

$$Zn + MnO^2 + 2NH^4Cl = ZnCl^2 + 2NH^3 + MnO + H^2O \qquad (3)$$

Les réactions qui se passent à chacune des électrodes sont les suivantes :

Lire dans le sens $\longrightarrow$	électrolyte	lire dans le sens $\longleftarrow$
$Zn + 2\mathfrak{F} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$	$2Cl'$ $2NH^{4\cdot}$	$2OH' + MnO \leftarrow 2\mathfrak{F} + H^2O + MnO^2$

Il se produit donc, quand la pile débite, des ions OH′ à côté ou dans l'électrode à MnO^2, et comme d'après la réaction effectivement électromotrice

$$MnO^2 + H^2O - 2\mathfrak{F} \rightleftarrows MnO + 2OH'$$

son potentiel est donné par (page 94)

$$\varepsilon = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \cdot ln\, k \frac{cMnO^2 \times cH^2O}{cMnO \times c^2OH'}$$

ou (puisque $cMnO^2$ et $cMnO$ parce qu'ils se déposent, cH^2O à cause de son excès même, peuvent être supposées constantes) par

$$\varepsilon = \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\, ln\, \frac{k}{c^2OH'}.$$

On voit qu'au fur et à mesure que la pile débite des coulombs, le potentiel de l'électrode MnO^2 et par conséquent la F. É. M. de l'élément, doivent diminuer. Cette chute doit être d'autant plus grande que le courant débité a été plus intense, parce que le rapport des ions OH′

produits pendant l'unité de temps, à ceux qui disparaissent par diffusion, croît avec l'intensité. Mais la diffusion est rendue difficile à cause de la nature excessivement poreuse de l'électrode; et c'est essentiellement pour cette raison, bien que nous fassions débiter toujours l'élément sur une résistance extérieure constante, que nous observons une chute continuelle de l'intensité.

Le phénomène de régénération, après l'interruption du courant, s'explique ici comme chez l'accumulateur au plomb (page 151) par le fait, qu'avec le temps, les ions OH′ arrivent à diffuser. Toutefois, la F. É. M. ne pourra jamais revenir à la valeur de l'élément fraîchement constitué, puisque, comme l'indique la réaction globale (3), à cause de la formation de NH^3, une certaine quantité d'ions OH′ reste dans l'électrolyte, après avoir compensé les variations de concentration.

La capacité en courant ne s'élève qu'à une très petite fraction de celle qu'on pourrait calculer au moyen de l'équation 3, d'après la quantité de MnO^2 contenue dans l'élément ; au moins avec la puissance demandée ici. Si l'on veut étudier le facteur d'utilisation du dépolarisant, il faut alors déterminer la quantité MnO^2 chez un élément non employé. Si l'utilisation électromotrice de MnO^2 n'est pas quantitative, cela doit provenir tout d'abord de ce que son mélange avec le graphite n'est pas moléculaire. La puissance en dépendra aussi partiellement.

Mais, comme nous l'avons remarqué plus haut, la résistance intérieure est essentiellement déterminante pour la puissance. La résistance intérieure augmente souvent à une valeur considérable, surtout chez les éléments non utilisés, qui sont restés longtemps en magasin ; et, si l'on ouvre un tel élément, on y trouve alors l'électrolyte dur comme de la pierre. On ne rencontre pas de tels faits chez la pile Leclanché à liquide non immobilisé, dans laquelle le sel Zn $(NH^3)^2Cl^2$ peut tout au plus arriver à cristalliser.

L'explication en est la suivante. D'après l'équation 3, une molécule de MnO^2, qui fournit 2$\mathfrak{F}$ ou 2 × 26,8 ampères-heures, emploie deux molécules ou 107 grammes NH^4Cl. Pour les petites quantités de NH^4Cl, qui sont contenues dans le petit volume d'électrolyte d'une pile sèche, le rapport de l'NH^3 produite, même pour un faible débit de coulombs, au NH^4Cl restant sera *considérable*, tandis que le rapport de NH^3 à $ZnCl^2$ est une constante, d'après l'équation (3) elle-même. Mais la précipitation du zinc par NH^3 à l'état d'hydrate ou de sel basique, ne

cesse que lorsqu'il y a un excès de NH^3 sur $ZnCl^2$ ou de NH^4Cl sur NH^3 ; et chez une pile sèche, les conditions de la naissance des sels basiques semblent être particulièrement favorables à la formation vraisemblable avec l'eau, d'une sorte de ciment durcissant avec le temps. Au contraire, chez un élément Leclanché, qui n'est pas fabriqué comme une pile sèche, il existe, à cause du grand volume de l'électrolyte, toujours un excès de NH^4Cl, et, en outre, l'ammoniac a la possibilité de s'échapper.

La durée de conservation des piles sèches sera de même limitée en partie par ce durcissement, et aussi par des actions locales, se produisant sur le zinc (on peut les empêcher par amalgamation), ainsi que par des courts-circuits internes.

B. PRÉCIPITATION DES MÉTAUX DE LEURS SOLUTIONS SALINES

Premier problème. Analyse électrolytique

(F. 12, 1a.) (1)

Généralités. — Il résulte de l'expérience 31, pages 125 et 126, que la tension ou potentiel que présente le cadmium dans une solution de $CdSO^4n$, est suffisante pour précipiter électrolytiquement le cadmium de cette solution sur une électrode de platine, lorsque nous polarisons celle-ci de plus en plus cathodiquement, c'est-à-dire lorsque nous la rendons de plus en plus négative. Si l'on suppose le phénomène réversible, ce principe est valable aussi pour la précipitation d'autres métaux de leurs solutions salines, et aussi pour d'autres concentrations que la concentration normale. On peut dire qu'un métal se dépose par électrolyse de sa solution saline de concentration c, quand la cathode présente le potentiel, que prend le métal à déposer dans la solution de concentration c. Il s'ensuit également que ce potentiel ne suffit pas pour déposer *la totalité* du métal se trouvant en solution. Car, puisque sa concentration se modifie avec la précipitation, pour continuer celle-ci, le potentiel doit aussi varier continuellement.

Le potentiel, que présente un métal dans la solution d'un de ces sels de concentration c_M, lorsque celle-ci n'est pas très différente de la concentration ionique, est à 17°C

$$\varepsilon_M = A_M + \frac{0,058}{n} \log c_M$$

lorsqu'on remplace R, $\mathcal{F}$ et T par leurs valeurs dans l'équation 7 (p. 92) et qu'on transforme les logarithmes naturels en logarithmes décimaux. En admettant la réversibilité, ce potentiel est aussi celui de la précipitation *commençante*. Mais fréquemment la réversibilité supposée n'existe

(1) *Princ. et Appl. de l'Elect.* II, chap. XI, p. 388-402 et pour plus de détails, TREADWELL W. D. *Elektroanalytischen Methoden.*

pas. En tous cas, pour surmonter des résistances de frottement particulières, un supplément de potentiel est nécessaire ; supplément que nous désignerons par η_M, qui est, en général, très petit, et qui n'est considérable que chez les métaux ferreux Fe, Ni, Co, surtout à la température ordinaire. Par conséquent, l'équation

$$\varepsilon_M = A_M + \frac{0,058}{n} \log c_M - \eta_M$$

est rigoureusement valable pour le potentiel de précipitation commençante.

Pour doser quantitativement un métal par électrolyse, il importe de connaître non seulement le potentiel avec lequel *commence* sa précipitation de la solution à analyser, mais encore celui avec lequel elle est *terminée*.

En théorie, un métal est éliminé de sa solution, sans qu'il en reste des traces, lorsque sa concentration, et par conséquent aussi celle de ses ions, est identiquement nulle. A cette concentration correspond un potentiel ∞, comme on le voit immédiatement lorsqu'on remplace c_M par zéro dans l'équation. En réalité, il n'est pas possible, ni nécessaire, d'atteindre ce potentiel, car pratiquement un métal est quantitativement éliminé lorsque nous ne pouvons plus le déceler à l'aide de nos méthodes d'analyse. C'est, en général, le cas pour une concentration totale (pas ionique) de 1.10^{-6}.

Dans une solution d'un sel simple, donc non complexe, nous pouvons tout d'abord supposer égales les concentrations totales et ioniques, le potentiel ε_{Mf} de la précipitation finissante du métal sera égal à

$$\varepsilon_{Mf} = A_M + \frac{0,058}{n} \log 10^{-6} - \eta_M$$

$$= A_M - \frac{0,348}{n} - \eta_M$$

Soit alors ε_{Mc} le potentiel de la précipitation commençante du métal, z_M est donc la zone de précipitation du métal

$$z_M = \varepsilon_{Mc} - \varepsilon_{Mf} = \frac{0,348 + 0,058 \log c_M}{n}$$

Ce que nous avons dit pour les métaux, est valable aussi pour l'hydro-

gène. Pour le libérer d'une solution de concentration $= c_{H^{\cdot}}$ en $H^{\cdot}$ on utilise, en toute rigueur, un potentiel égal à 17° et à la pression atmosphérique à

$$\varepsilon_H = A_H + 0{,}058 \log c_{H^{\cdot}} - \eta_H \qquad \text{(page 104)}$$

où η_H a une signification analogue à η_M et s'appelle la *surtension*.

Comme pour l'analyse électrolytique on utilise exclusivement des solutions aqueuses, où il y a toujours des ions $H^{\cdot}$, le dégagement d'hydrogène et la position relative de ε_H par rapport à z_M jouent un rôle déterminant, qui sera expliqué par les considérations suivantes, dans lesquelles nous avons admis l'hypothèse que η_H est une constante à température constante et que seul ε_H dépend de c_H, ce qui n'est pas exact (p. 170) en réalité.

Les horizontales AB de la *figure 41a* sont des axes de potentiels, comme dans la *figure 38* (page 124). Soit A le potentiel du platine qui sert de cathode avant l'électrolyse. Ce potentiel se déplace après fermeture du circuit sur la ligne AB vers la gauche dans le sens de la flèche et des valeurs plus négatives. ε_H est le potentiel de décharge de l'hydrogène; le trait gras, la zone de précipitation z_M du métal.

1er cas. — Quand on fait passer le courant, le potentiel de la cathode atteint d'abord ε_H et s'y maintient à cause du dégagement d'hydrogène. Pendant la précipitation progressive du métal, le potentiel cathodique se déplace vers la gauche, à mesure que la concentration des ions du métal diminue par élimination électrolytique ; le dégagement d'hydrogène persiste continuellement et demeure constant avec une faible intensité de courant approximativement constante. Car, au moins chez les acides qui ne donnent, par électrolyse, que de l'oxygène à l'anode, en même temps que le dégagement d'hydrogène, il y a seulement décomposition de l'eau ; et, quoique les ions hydrogènes soient éliminés par électrolyse, on ne trouve pratiquement aucune variation de la concentration de l'ion hydrogène parce que la quantité équivalente de OH' disparaît à l'anode. Tant que le potentiel cathodique reste fixé à ε_H, z_M n'est pas atteint, le métal ne se dépose donc pas.

Mais lorsque z_M est très voisin de ε_H, le potentiel de la cathode peut, avec de grandes densités de courant, réussir à atteindre z_M, puisque la courbe du potentiel de décomposition est un peu inclinée sur AB (comme

la ligne ponctuée l'indique). Le métal se dépose alors en même temps que l'hydrogène se dégage.

2e *cas.* — Le potentiel de la cathode traverse ε_M avant d'atteindre ε_H. Ici, la précipitation quantitative du métal est possible sans aucune restriction.

3e *cas.* — ε_H est situé au milieu de ε_M. Ici les premières portions du métal se déposent *sans* dégagement d'hydrogène ; les dernières seules se déchargent à la cathode en *même temps* que l'hydrogène. Malgré le dégagement d'hydrogène, une précipitation quantitative du métal est possible avec une densité de courant suffisante.

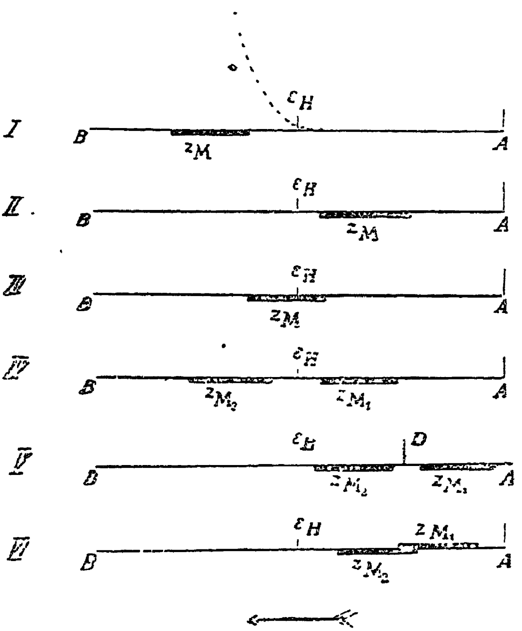


FIG. 41 *a*

ε_M peut, pour un métal donné, avoir différentes positions, suivant la composition de la solution. Car, tandis que chez un sel métallique simple la concentration totale et la concentration ionique ne sont pas très différentes, chez un complexe, la concentration des ions est souvent énormément plus petite que la concentration totale. Les valeurs, aussi bien du potentiel de précipitation commençante ε_{M_c}, à égale concentration totale initiale de la solution, que du potentiel ε_{M_1} à égale concentration totale finale 10^{-6} (précipitation qualitative) ou que leur différence ε_M, doivent être plus négatives dans la solution d'un complexe que dans celle d'un sel simple ; car seule la concentration des ions détermine le potentiel. Pour un métal donné, ε_M se déplace donc vers la gauche sur notre axe des potentiels, quand la complexité de ses sels augmente.

Il s'ensuit que des solutions, par exemple de chlorure ferreux et

de ferrocyanure de potassium, de même acidité et de même concentration à l'égard du fer total, peuvent se comporter différemment à l'électrolyse. Le fer peut, dans la première, se déposer à la cathode, en même temps que l'hydrogène se dégage, dans l'autre, on observe un simple dégagement d'hydrogène. Cela ne se modifie point, lorsque c_H et, par conséquent ε_H, sont les mêmes dans les deux solutions ; et la différence provient seulement de ce que le fer, chez le chlorure ferreux, relève du cas III, tandis que chez le ferrocyanure de potassium, il se déplace vers la gauche et appartient au 1er cas, à cause de la complexité de ce sel.

ε_H se déplace vers la gauche quand la concentration $H^{\cdot}$ diminue. Je peux donc déplacer les positions *relatives* de ε_H et z_M, par exemple, de la position I à la position III, en diminuant l'acidité ou même en rendant la solution tout à fait alcaline, et rendre ainsi un métal précipitable, à condition que par ce traitement z_M ne devienne pas plus négatif de la *même* quantité (v. ces circonstances chez le zinc).

L'électrolyse peut aussi trouver son emploi dans la séparation de deux ou plusieurs métaux. Dans ce cas, ce sont les positions relatives de leurs zones de précipitation entre elles et par rapport à ε_H qui conditionnent la séparation.

IV, V, VI représentent trois cas typiques. Deux métaux M_1 et M_2 se trouvent simultanément en solution, soit z_{M1} et z_{M2} leurs zones de précipitation. Dans le cas IV, dont on peut provoquer la naissance par un choix convenable de la concentration en acide, on peut séparer les métaux M_1 et M_2 sans dispositions particulières ; car ε_H empêche de nouveau, comme dans le premier cas, la cathode d'atteindre z_{M2}. Si z_{M2} n'est pas trop éloignée de ε_H, on pourra, après avoir précipité M_1, amener le cas III, en diminuant la concentration de $H^{\cdot}$ dans la solution résiduelle, et déposer alors aussi M_2.

Si, comme dans le cas V, il n'est pas possible d'intercaler ε_H en D entre : z_{M1} et z_{M2}, et si ces zones sont toutes deux situées avant, c'est-à-dire à droite de ε_H, la séparation et le dosage des deux métaux réussissent, lorsqu'on choisit d'abord une tension de polarisation, qui ne dépasse pas D (électrolyse avec potentiel cathodique limité) et si l'on élève la tension que lorsque tout M_1 est déposé.

6e cas. — Une séparation est impossible, tant que les deux zones de précipitation ne se laisseront pas écarter par la formation de complexes.

Expérience 38. Séparation et dosage du cuivre et du cadmium *

(F. **12**, 1 b, c ; II et VI.)

PRINCIPE. — La tension de polarisation d'une solution de $CuSO^4$-n entre une cathode de cuivre ou de platine et une anode de platine platinée, a été trouvée égale dans l'expérience 6 (p. 51), à 1 volt 45. La tension de décomposition d'une solution de $CdSO_4$-n trouvée dans l'expérience 31 (p. 124), était égale à 2,07 volts. Comme la F. É. M. d'un accumulateur au plomb ne dépasse pas 2^v,05, sa tension ne suffit pas pour précipiter le cadmium lorsqu'on électrolyse avec des électrodes de platine une solution d'un mélange des deux sels. Par contre, elle suffit complètement pour la précipitation quantitative du cuivre en solution de sulfate, car d'après la page 163, la zone de précipitation étant

$$z_M = \frac{0,348 + 0,058 \log c_M}{n} = \frac{0,348 + 0,058 \log 0,5}{2} = 0,17 \text{ volt}$$

pendant l'électrolyse, la tension de polarisation doit s'élever au plus de 0,17 volt ($n = 2$, $c = 0,5$), par rapport à une solution normale, c'est-à-dire monter jusqu'à 1,62 volt, pour une précipitation quantitative. On emploie alors simplement un accumulateur au plomb, sans aucune résistance — qu'on réunit aux électrodes plongeant dans la solution du mélange — pour précipiter le cuivre quantitativement, en présence de cadmium et exempt de celui-ci. En outre, 2,05 volts ne suffisent pas pour produire un dégagement d'hydrogène visible à la cathode cuivrée et d'oxygène sur l'anode de platine, aussi l'intensité du courant tombe d'elle-même à une très petite valeur, vers la fin de la précipitation du cuivre. Celle-ci sert de plus à décharger à la cathode une faible quantité d'ions hydrogène, qui ne donne pas d'hydrogène gazeux, mais qui est employée à la réduction de l'oxygène libre dégagé à l'anode et dissous dans l'électrolyte. De cette manière, on peut exécuter, d'une façon très simple et très précise, la séparation totale du cadmium et du cuivre; séparation qui ne serait pas très certaine et en tout cas difficile par un autre moyen.

Expérience.

Dispositif et montage, figure 42.

A Accumulateur fraîchement chargé.
st Support à tige de verre (v. page 16).
d Électrode deplatine de Winkler (panier).
b Spirale de platine (anode).
t Thermomètre.
g Bécher cylindrique (9 centimètres de haut, 5 centimètres de diamètre).

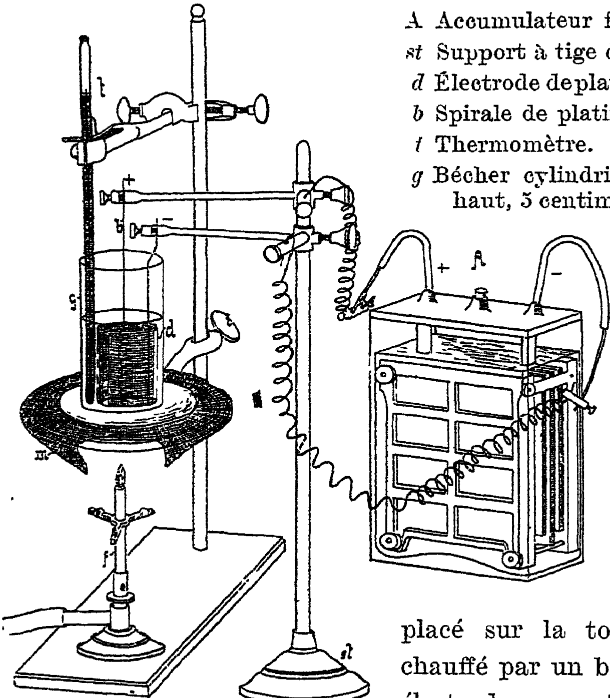


Fig. 42.

On prépare pour l'analyse une solution d'un mélange de sulfates de cuivre et de cadmium (environ 0 gr. 2 de Cu et 0 gr. 2 de Cd pour 25 centim. cubes).

Le bécher d'électrolyse peut être placé sur la toile métallique *m* et chauffé par un brûleur Bunsen *f*. Les électrodes y sont suspendues, de telle sorte que leur bord inférieur ne soit que très peu éloigné du fond du bécher. La cathode doit être pesée. On verse 25 centimètres cubes de la solution à analyser dans le bécher, on l'additionne de 10 centimètres cubes d'H^2SO^4 *n* (environ) et l'on dilue suffisamment pour que le panier de la cathode soit complètement immergé ; on chauffe alors à 70°-75° et l'on établit la liaison des électrodes avec les bornes de l'accumulateur qui avait été préparé — le panier de platine est la cathode. Pendant l'électrolyse, on couvre le bécher avec les deux moitiés d'un verre de montre coupé en deux, et l'on chauffe la solution à 70°-75°, avec une toute petite flamme éclairante de Bunsen. De temps en temps, on fait retomber dans le bécher, avec un tout petit peu d'eau (juste assez), les gouttes de la solution que le dégagement d'oxygène anodique fait jaillir sur le verre de montre. Au bout d'une heure un quart environ, le cuivre

est presque complètement précipité de la solution sur la cathode [1] ; on remarque alors que le dégagement d'oxygène à l'anode, qui jusque-là avait été assez violent, se calme beaucoup. A partir de ce moment, on continue l'électrolyse encore dix minutes, ensuite on enlève le brûleur, on desserre un peu la vis *i*, et l'on fait descendre avec la main gauche l'anneau qui supporte la toile métallique en même temps que le bécher jusqu'à ce que les électrodes soient hors de la solution ; tandis que simultanément on arrose la cathode d'un jet de pissette tenue de la main droite. On resserre ensuite la vis *i*. Le courant est par conséquent interrompu ; mais les électrodes sont restées en circuit aussi longtemps qu'elles étaient en contact avec l'électrolyte. Après avoir rincé avec soin la cathode avec de l'eau qui tombe dans le bécher, on détache les fils des électrodes et on les enlève du support. On replace l'anode dans la solution et l'on rince la cathode avec de l'alcool, sans réunir le liquide qui s'écoule avec l'électrolyte. On dessèche l'électrode (égouttée préalablement de la plus grande partie de l'alcool par de brèves agitations), avec précaution, sur une flamme de Bunsen, on laisse refroidir et l'on pèse.

Pour déterminer le cadmium restant dans la solution, on remet la cathode *couverte de cuivre* dans la solution *froide* ; on met en série un deuxième accumulateur, avec le premier, ainsi qu'une résistance réglable et un ampèremètre 0 à 1 ampère, et l'on fait passer un courant de 0,5 ampère, pendant trois heures, dans la cellule. La cathode se recouvre rapidement de cadmium, dont le dépôt est accompagné d'un dégagement d'hydrogène très rapide (Cas III, p. 165). Au bout du temps indiqué, on cherche sur une prise d'essai de la solution, après l'avoir neutralisée presque complètement, si elle contient encore du cadmium, en lui ajoutant un peu d'une solution aqueuse d'acide sulfhydrique. Si elle présente encore une couleur jaune, on poursuit l'électrolyse. Dans le cas contraire, on sort rapidement les électrodes de la solution, on les replonge dans un deuxième bécher rempli d'eau distillée et on laisse encore passer le courant pendant un quart d'heure, sans modifier la résistance extérieure. A cause de la grande résistance du bain, l'intensité correspondante du courant diminue énormément. On enlève ensuite les électrodes de la solution, comme il est indiqué pour la détermination du cuivre, on sèche la cathode comme plus haut et on la pèse.

(1) Remarque. — Les temps de précipitation indiqués dans ces travaux pratiques d'analyse ne s'appliquent pas sans plus aux cathodes en tantale récemment recommandées.

Explication. — On peut aussi doser le cuivre au moyen d'un accumulateur à la température ordinaire, mais il faut alors de six à huit heures pour que la précipitation soit totale. Dans ce but, on opérerait pendant la nuit ; après la fin de la précipitation du cuivre, il ne passe qu'un très faible courant, qui ne donne qu'un dégagement d'oxygène anodique à peine visible. L'influence de l'augmentation de température sur la durée de la précipitation provient de ce qu'elle augmente la vitesse avec laquelle les ions $Cu^{\cdot\cdot}$ diffusent vers la cathode, et, par conséquent, la quantité de $Cu^{\cdot\cdot}$ disponible à chaque instant, pour la décharge. Conformément à cela, au début de l'électrolyse, il passe beaucoup moins de courant à travers la cellule à la température ordinaire qu'à températuve élevée, comme l'indique déjà l'intensité du dégagement observable d'oxygène anodique pendant la précipitation du cuivre.

Dans les généralités (p. 162) nous avons admis l'hypothèse que la surtension η_H de l'hydrogène est une constante — et par conséquent aussi ε_H — ne dépendant que de la concentration en ion $H^{\cdot}$. Ce serait vrai si, dans le cours de l'électrolyse, l'hydrogène se dégageait toujours sur le platine. Mais pendant l'analyse, le platine se recouvre d'un autre métal, et pour chaque métal η_H nécessaire à la décharge de 1 hydrogène — ε_H aussi par conséquent — a une valeur différente, même si la concentration en ion $H^{\cdot}$ est la même.

Le dosage électrolytique du cadmium ne peut se faire qu'en solution acide, puisque η_H est chez le cadmium suffisamment élevé pour que ε_H soit à l'intérieur de εCd dans la position relative III (p. 165), même en présence d'acide sulfurique libre, tandis qu'à cause de la nature vulgaire du cadmium, nous nous attendions à la position I. Pour atteindre εCd à la cathode, il faut élever la tension totale de beaucoup au-dessus de 2 volts, donc utiliser deux accumulateurs en série. Mais il ne faut pas les relier directement aux électrodes, car ils débiteraient un courant si intense que le cadmium ne serait pas déposé avec une adhérence suffisante à la cathode. Pour cette raison, on abaisse l'intensité du courant à 0,5 ampère, à l'aide d'une résistance extérieure. D'après l'expérience, cette intensité suffit pour traverser toute la zone de précipitation de εCd avec une cathode recouverte de cadmium en y maintenant le potentiel de dégagement de l'hydrogène. Comme les dernières portions de $Cd^{\cdot\cdot}$ ne se déposent que lentement, l'électrolyse ne peut être considérée comme terminée qu'au bout de plusieurs heures. Les dernières

portions de cadmium se déposent à la cathode, à l'état très divisé, et elles peuvent aussi se soulever un peu de la cathode, au moment du lavage et se redissoudre dans l'acide adhérent. On évite cet inconvénient, si l'on reprécipite, de la manière indiquée, ces petites quantités de cadmium dissous d'acide adhérent à la cathode, par une deuxième électrolyse, dans l'acide extrêmement dilué. On n'a pas enlevé le cuivre précipité à la cathode, avant d'y déposer le cadmium, parce que, sans cette précaution, de petites quantités de cadmium s'allieraient au platine et ne pourraient qu'ensuite être redissoutes difficilement.

Expérience 39. Analyse électrolytique d'un laiton*

(F. **12**, 1, b, c II et VII.)

PRINCIPE. — La tension de décomposition d'une solution de $ZnSO^4$ *n* est située aux environs de 2,45 volts ; la séparation du cuivre et du zinc peut donc s'effectuer de la même manière que celle du cuivre et du cadmium. Le plomb qui existe presque toujours dans le laiton est plus difficile à déposer à la cathode que le cuivre : mais, d'un autre côté, $Pb^{\cdot\cdot}$ s'oxyde à l'anode, d'après l'équation

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\bar{F} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

Mais les sels du plomb tétravalent subissent l'hydrolyse

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H^2O \rightleftarrows PbO^2\downarrow + 4\,H^{\cdot}$$

et se transforment très facilement, si la concentration en acide de l'électrolyte n'est pas très grande, en peroxyde de plomb, qui se dépose sur l'anode. Ces réactions s'accomplissent à l'anode, pendant que le dépôt de cuivre se produit à la cathode. Comme la F. É. M. d'un élément : Cu / acide sulfurique dilué / PbO^2 est plus petite que celle de l'accumulateur au plomb : Pb / acide sulfurique aqueux / PbO^2, on peut, au moyen d'un accumulateur au plomb, effectuer une triple séparation dans une solution de sulfate de cuivre et de zinc, dans laquelle flotte un peu de sulfate de plomb : le cuivre est déposé à la cathode pendant que le plomb se précipite simultanément à l'anode et que le zinc reste en solution.

Expérience.

Dispositif et montage, figure 42 (p. 168).

On pèse exactement trois grammes environ d'un laiton, qu'on dissout dans l'acide nitrique, en évitant toutes projections. La solution est

évaporée à sirop au bain-marie. Si le laiton contient une quantité notable d'étain, on chauffe alors pendant une heure le résidu au bain d'air à 110°, on l'humecte bien avec de l'acide nitrique concentré et on laisse cette masse pendant une heure au bain-marie bouillant faiblement, dans une capsule bien couverte. Ensuite, on reprend avec de l'eau, on filtre l'acide stannique, on le sèche, le calcine et le pèse, pendant que le filtrat est évaporé à sec. On imbibe le résidu avec un *peu* d'acide sulfurique concentré, — ou en l'absence d'étain, le premier résidu d'évaporation au bain-marie, — et on chasse sur une flamme nue l'acide nitrique par évaporation.

Comme l'acide nitrique est plus volatil que l'acide sulfurique, l'opération est terminée quand les fumées blanches apparaissent, après avoir évaporé l'excès d'acide, s'il y a lieu. On reprend avec un peu d'eau chaude, on verse toute la solution dans une fiole jaugée d'un litre, en ayant bien soin de ne pas perdre le sulfate de plomb précipité et l'on étend à un litre. Après avoir distribué le sulfate de plomb dans toute la solution, par une agitation énergique, on en prélève, pour l'analyse, 100 centimètres cubes avec une pipette.

On exécute l'électrolyse exactement comme dans l'expérience 38, pour le dosage du cuivre. Seulement ici, avant de commencer l'expérience on pèse l'anode et bien entendu la cathode. Si l'on fait l'électrolyse pendant la nuit, à la température ordinaire, on peut la mettre en parallèle sur le même accumulateur, avec la séparation du cuivre du cadmium. A la fin de l'électrolyse, on place dans l'eau l'anode, recouverte de peroxyde de plomb, pendant que le cuivre est séché et pesé ; on l'arrose seulement avec de l'eau et on la sèche au bain d'air à 150°, sans avoir à employer d'alcool qui pourrait réduire le PbO^2. Après la pesée, on enlève le peroxyde de plomb de l'anode, à l'aide d'une solution d'acide sulfureux, ou d'un peu de sulfite de soude avec de l'acide sulfurique, tandis qu'on utilise de nouveau la cathode *recouverte* de *cuivre*, pour le dosage suivant de zinc. Mais il faut pour cela rendre l'électrolyte alcalin. (Déplacement de ε_H de la position I à la position III, page 165.)

Dans ce but, on lui ajoute une lessive de soude concentrée, jusqu'à ce que le précipité d'hydrate d'oxyde de zinc qui se forme au début soit complètement redissout. Comme à cause de cela et de l'eau utilisée pour le rinçage du cuivre, le volume de la solution a beaucoup augmenté, que sa surface libre serait, dans le bécher utilisé auparavant, très au-

dessus de la partie supérieure du panier de l'électrode, donc que le dépôt se ferait ainsi sur une grande longueur du fil conducteur, c'est-à-dire avec une densité de courant trop grande ; on met la solution dans un autre bécher de même hauteur, mais de diamètre plus grand que le premier et l'on s'arrange pour que la hauteur de l'électrolyte ne dépasse que de peu la partie supérieure de l'électrode. Pour précipiter le zinc, on utilise une source de 10 à 12 volts, en intercalant un ampèremètre de 1 ampère et un rhéostat, et l'on précipite le zinc, pendant environ trois heures, d'abord avec 0 amp. 5, plus tard avec 0 amp. 7. On transporte alors les électrodes sur le support et sous le courant, dans un bécher plus petit, rempli d'eau et l'on procède exactement de la manière qui est décrite pour la préparation du dépôt de cadmium à la pesée. On vérifiera que la précipitation du zinc était totale, en prélevant une prise d'essai de la solution, acidulant avec de l'acide acétique et recherchant le zinc avec une solution de ferrocyanure de potassium.

Explication. — Le zinc est beaucoup moins noble que le cadmium. La position relative de sa zone de précipitation zZn, par rapport à ε_H ne correspond donc plus, en solution fortement acide, au cas III, comme chez le cadmium, mais au cas I (p. 164), quoique ε_H soit assez grand chez le zinc. La détermination quantitative du zinc n'est donc possible que si l'on déplace les positions relatives du cas I au cas III, en diminuant la concentration des ions $H^{\cdot}$. On y arrive en utilisant une solution faiblement acétique, additionnée d'acétate de soude. On y arrive encore plus facilement en solution alcaline, comme celle qu'on emploie dans la méthode de travail décrite ici. Non seulement ε_H, mais cZn·· diminue encore et par conséquent zM se déplace vers la gauche, car alors le Zn se trouve essentiellement sous forme de combinaison Zn(OH)ONa, donc d'anion complexe ZnO^2H'. Toutefois celui-ci forme avec $Zn^{\cdot\cdot}$ l'équilibre : $ZnO^2H' + H^2O \rightleftharpoons Zn^{\cdot\cdot} + 3\ OH'$ et la complexité de ZnO^2H' n'est pas si grande qu'en solution alcaline, la concentration de $Zn^{\cdot\cdot}$ soit relativement à la solution acide, plus fortement diminuée que celle des $H^{\cdot}$. En alcalinisant une solution très acide d'un sel de zinc, les positions relatives aussi bien de zM que de ε_H du cas I, se déplacent vers la gauche, la première toutefois moins que la seconde, de sorte que le cas III apparaît.

Une erreur ne peut survenir que si il y a des ions $NO^{3'}$; qui sont réduits cathodiquement par le zinc en $NO^{2'}$ et NH^3. Le potentiel correspondant

est beaucoup plus noble que ε_{H}, par conséquent que ε_{M}, de sorte qu'on ne peut pas du tout atteindre la zone, ou seulement lorsque la totalité ou la majeure partie de $NO^{3\prime}$ a été lentement réduite par le passage du courant. Pour une raison analogue, en présence d'un peu de HNO^3 et surtout à chaud, la précipitation de Cu est retardée. C'est pourquoi il est nécessaire d'éliminer l'acide nitrique par l'acide sulfurique avant l'électrolyse de la solution à doser.

Expérience 40. Analyse d'un laiton en électrolyte mobile (Analyse rapide)

Principe. — La vitesse de précipitation du cuivre d'une solution de sulfate (qui détermine la durée de l'analyse) dépend de l'intensité employée. Lorsqu'on n'utilise qu'un seul accumulateur, cette intensité est le courant total passant au travers du bécher d'électrolyse, puisque les autres phénomènes — l'électrolyse de l'eau par exemple — ne peuvent pratiquement avoir lieu avec une tension-limite de 2,05 volts.

Nous pouvons donc poser

$$i = \frac{2{,}05 - P}{R} \qquad (1)$$

où P est la tension de polarisation, en volts, de la solution de sulfate (v. page 167, le principe au début de l'expérience 38) et R la résistance en ohms.

Si, au début de l'électrolyse, la solution est normale en $CuSO^4$, on a $P = 1{,}45$ volt, et avec une résistance de 1 ohm, l'intensité sera

$$i = \frac{2{,}05 - 1{,}45}{1} = 0{,}6 \text{ ampère}$$

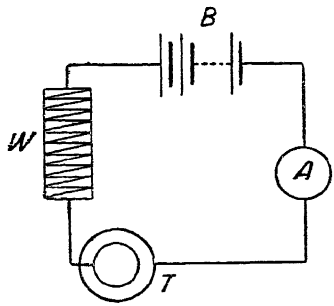
A mesure que les ions $Cu^{\cdot\cdot}$ sont déposés par électrolyse, P croît et i diminue, d'après (1). L'intensité calculée d'après cette équation ne peut exister, que si les $Cu^{\cdot\cdot}$, que nous avons séparés par électrolyse, sont remplacés par diffusion à la cathode, avec la même vitesse. Mais cette diffusion ne se produit pas du tout, et il y a alors à la cathode un appauvrissement, et par conséquent une élévation considérable de P, qui fait tomber i à une valeur relativement petite. C'est pourquoi l'analyse du cuivre, même à une température élevée, qui accélère la diffusion, dure au

moins une bonne heure. Mais il arrive dans l'industrie qu'on désire avoir le résultat du dosage de cuivre d'un laiton, aussi vite que possible. Il importe alors de connaître les méthodes qui permettent d'abréger la durée des dosages électrolytiques. Si, à cet égard, on veut augmenter l'intensité i donnée par l'équation précédente (1), en élevant la tension E, on accélérera immédiatement, par ce moyen, la précipitation du cuivre, mais aussi l'appauvrissement de $Cu^{\cdot\cdot}$ à la cathode et, par conséquent, P croîtra. Le potentiel de la cathode atteint alors ε_H, et finalement le résultat d'un accroissement de i n'est pas la précipitation du cuivre mais bien le dégagement d'hydrogène. Au contraire on arrive au résultat cherché en s'opposant à l'appauvrissement en $Cu^{\cdot\cdot}$ qui implique un accroissement de P. Ceci se fait déjà comme on l'a mentionné plus haut, par l'agitation produite par le dégagement d'hydrogène dans l'électrolyte, mais beaucoup mieux par agitation mécanique rapide et chauffage simultané. Une électrolyse conduite de cette manière s'appelle une électrolyse rapide.

Expérience (1).

Schéma de montage 17.

B Source de courant 12-14 volts.
W Rhéostat (page 38).
A Ampèremètre de 0,5 à 5 ampères.
T Appareil d'électrolyse *(fig. 43)*.



L'appareil d'électrolyse *(fig. 43)* se compose du même bécher que nous utilisions dans les expériences 38 /39 (p. 168), que nous soutenons, comme dans la *figure 42*, par un anneau *r* por-

(1) Cette méthode donne d'excellents résultats, malgré les moyens si simples utilisés, mais il faut que le montage soit très soigné. On évitera en particulier toutes causes de vibrations. L'agitateur *z* doit être parfaitement centré, passer à frottements dans la douille de la poulie et la pointe verticale de la baguette doit rester sous la surface libre, pour ne pas provoquer de projections. Les électrodes doivent être fixées sur un support très stable: les paniers devront être très rigides (platine iridié). Il est bon aussi de rétrécir au sommet le tube *i*, pour pouvoir centrer automatiquement le conducteur de l'anode sur son axe. Les cavaliers *k* doivent passer sur l'anode *b* à frottements durs, sans quoi ils sont entraînés par la rotation de l'électrolyte et se rassemblent sur une seule génératrice, en provoquant des courts-circuits internes. Avec un peu de soin, on surmonte aisément ces difficultés, car l'expérience marche très bien. Il est curieux d'observer la cathode pendant l'électrolyse : on voit littéralement le cuivre pousser sur l'électrode. Dans la pratique industrielle, on emploie une anode tournante, remplaçant l'agitateur. (V. par exemple l'appareil Kling, établis. Poulenc). *N. du T.*

tant une toile métallique. Les électrodes *d* et *b* se composent ici de deux paniers de platine cylindriques et concentriques de *Fischer*, dont l'interne est isolé avec soin de l'externe, par trois cavaliers *k* de verre posés sur l'électrode interne. De plus, un agitateur *z* est installé au milieu ; *i* est un tube de verre qui isole les conducteurs des deux électrodes l'un de l'autre et qui est rendu solidaire des conducteurs de l'électrode *b* au moyen de deux anneaux de caoutchouc. On ne doit pas s'occuper, pour cette expérience, de l'électrode normale N. E. et du siphon H dessiné dans la *figure 43*.

100 centimètres cubes de la solution de laiton préparée pour l'expérience 39 sont placés dans le bécher, on ajoute 1 centimètre cube d'acide

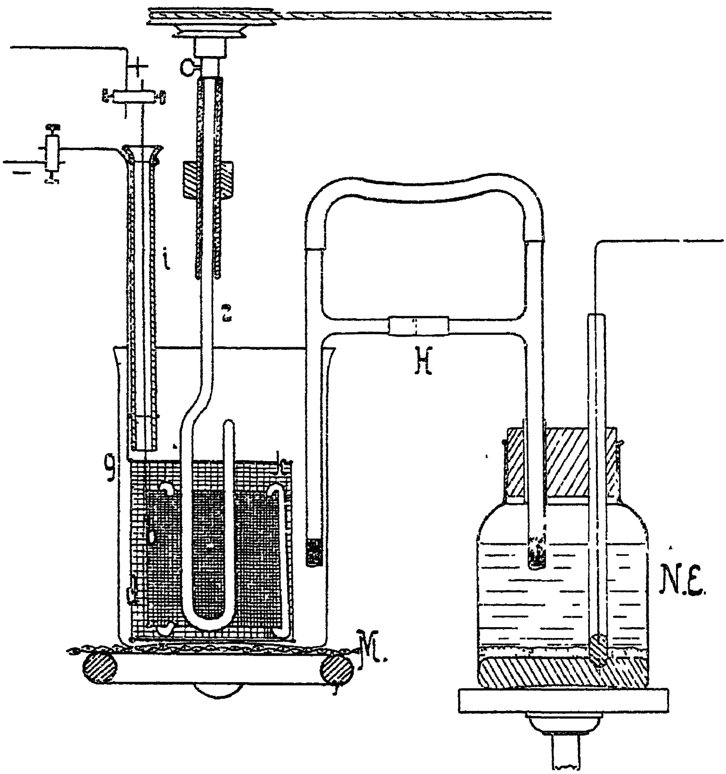


Fig. 43.

sulfurique concentré et on chauffe environ à 80°, avec une petite flamme. L'électrode externe (la cathode) a été pesée. Lorsque l'électrolyte

a atteint la température indiquée, on met en mouvement rapide l'agitateur (au moins 1.000 tours par minute) et on fait passer un courant de 3 ampères. Après 10 minutes, tout le cuivre est déposé à la cathode, pendant que le courant ne dégage plus guère que de l'hydrogène ; on abaisse alors l'intensité du courant à 0,5 ampère, on arrête l'agitateur et l'on descend lentement le bécher d'électrolyse, en faisant glisser vers le bas l'anneau *r* comme il est décrit pour l'expérience 38 (p. 169), pendant que l'on rince soigneusement l'électrode couverte de cuivre, au moment où elle quitte l'électrolyte. Les électrodes enlevés de cette manière de la cellule, on coupe le courant, on détache les fils, on sépare les électrodes de leur support, on rince encore une fois la cathode avec de l'eau et ensuite avec de l'alcool, on la sèche comme il est décrit plus haut et on la pèse. Le cuivre n'est pas ici aussi clair et aussi brillant que dans le travail avec un potentiel plus faible, mais rouge foncé et mat, parce que, à cause du dégagement simultané d'hydrogène aux grandes dilutions, les particules de cuivre sont déposées sous une forme un peu poreuse. Mais elles adhèrent cependant assez solidement au panier, pour que l'on n'ait pas à craindre de pertes en travaillant soigneusement. Le dépôt de plomb s'est refait à l'anode, tandis que le zinc est resté en solution dans l'électrolyte. On peut le doser avec le dispositif décrit ici avec une intensité de 5 ampères en vingt minutes, après avoir rendu la solution alcaline de la manière indiquée dans l'expérience 39 (page 172). S'il ne s'agit que de se faire rapidement une idée de la méthode, on se bornera au dosage de cuivre, et l'on fera la précipitation du zinc en électrolyte immobile, au moyen de l'appareil plus simple, d'après l'expérience 39.

Explications. — Comme la tension d'électrolyse dans cette expérience, surpasse de beaucoup celle d'un accumulateur, la cathode atteint le potentiel ε_{H}, lorsque la majeure partie du cuivre s'est déposée, et le dégagement d'hydrogène a lieu avec une densité de courant considérable. Malgré tout, la courbe du potentiel de décomposition n'atteint pas la zone de précipitation du zinc, d'abord parce que grâce à l'agitation, la concentration des ions $H^{\cdot}$ reste très élevée à la cathode et ensuite à cause de l'état poreux du cuivre précipité à la fin. Sur le cuivre poreux, la surtension de l'hydrogène η_{H} est plus petite que sur le cuivre brillant, donc ε_{H} est moins négatif (v. page 163), ce qui facilite beaucoup le dégagement d'hydrogène.

Expérience 41. Analyse d'un alliage de cuivre et de nickel en électrolyte immobile*

(F. **12**, 1, b, c II et V)

Principe. — Le nickel est de 0,18 volt plus noble que le cadmium. On ne pouvait déposer celui-ci d'une solution normale de sulfate, qu'avec 2,07 volts, et, par conséquent, pas avec un accumulateur de 2 volts. On devait donc s'attendre à ce qu'il en soit de même pour le nickel.

Le principe : « Un métal se dépose par électrolyse d'une solution de ses sels de concentration c, lorsque la cathode atteint le potentiel que présente le métal à déposer dans la solution de concentration c» (page162) n'est valable que lorsqu'il y a réversibilité.

Le nickel appartient, comme on l'a mentionné plus haut, page 163, au groupe des métaux ferreux dont la précipitation n'est pas réversible. Tandis que le potentiel d'équilibre du nickel dans la solution d'un de ses sels est (page 162)

$$\varepsilon = A + \frac{0,058}{2} \log c$$

celui du potentiel de précipitation est

$$\varepsilon' = A + \frac{0,058}{2} \log c + \eta_{Ni}$$

et la valeur de η_{Ni} est même si considérable qu'elle élève la tension de décomposition d'une solution de sulfate de nickel bien au-dessus du voltage de l'accumulateur. Il est donc possible de séparer le cuivre et le nickel, au moyen de la tension d'*un seul* accumulateur.

Mais après avoir dosé le cuivre, il est impossible de précipiter le nickel restant dans la solution acide, tout au moins quantitativement, en dépassant cette tension, même avec une température élevée et une densité de courant considérable, parce que, d'une part, η_{Ni} augmente beaucoup quand la concentration des ions $Ni^{\cdot\cdot}$ décroît et la zone de précipitation s'étend dans la direction négative, et de l'autre un très petit déplacement de ε_{Ni} n'est pas accompagné d'un déplacement égal et de même sens de ε_H sur le métal. On peut sans doute y arriver si l'on neutralise approximativement l'acide libre, en prolongeant l'électrolyse pendant des heures ; on peut aussi abréger ce temps à moins d'une heure, en maintenant la température à 75°. Mais si l'on veut abandonner l'élec-

trolyse tout à fait à elle-même, il est préférable ici aussi, d'avoir recours à une forte diminution de $c_{H^{\cdot}}$, comme celle qu'on obtient par l'emploi d'un électrolyte alcalin. Comme les sels de nickel sont facilement solubles dans l'ammoniaque, et que le cathion complexe $[Ni(NH^3)^6]^{\cdot\cdot}$, qui se forme se dissocie aisément d'après l'équilibre $[Ni(NH^3)^6]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 6 NH^3$ une solution ammoniacale de nickel nous offre un électrolyte pour lequel ε_H est situé dans la zone de précipitation du nickel z_{Ni} (cas III, p. 165) et la précipitation quantitative du nickel possible.

Expérience.

Dispositif et montage figure 42, p. 168.

Une pièce de cinq pfenning (1) bien nettoyée est pesée exactement et dissoute dans l'acide nitrique en évitant les projections. La solution est évaporée à sirop, le résidu est arrosé avec un peu d'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique est chassé prudemment sur flamme nue (page 172). Après refroidissement, on dissout les sels dans un peu d'eau chaude, on verse la solution dans une fiole jaugée et on l'étend à un litre. On en prend 100 centimètres cubes pour l'analyse.

On exécute le dosage du cuivre comme dans l'expérience 38 (page 168), au moyen d'*un* accumulateur au plomb, après avoir pesé, avant l'expérience, l'*anode* et la cathode. Pour se rendre compte de la rapidité avec laquelle on peut exécuter cette analyse, même avec des moyens simples, on travaille à 75°. L'anode se recouvre ici d'une faible teinte brune, qui provient du bioxyde de manganèse qui se forme d'une manière analogue au peroxyde de plomb, dans l'analyse du laiton (page 171); on détermine aussi son augmentation de poids, après l'avoir calcinée au rouge sur le brûleur. Après la pesée du cuivre, on le dissout dans l'acide nitrique, on lave la cathode, on la porte au rouge et on la pèse de nouveau. En attendant, on met la solution, exempte de cuivre, dans un bécher plus grand, on la neutralise avec de l'ammoniaque de poids spécifique 0,91, on en ajoute encore 25 centimètres cubes, ainsi que 5 grammes de sulfate d'ammoniaque exempt de fer, pour élever la conductibilité et assez d'eau pour que le panier de l'électrode soit complètement recouvert par l'électrolyte. On électrolyse avec une source de courant de 12 volts

(1) On prendra des pièces de deux sous françaises en bronze de nickel de millésime postérieur à 1917 *(N. du T.)*

en 45 minutes, avec 2 ampères, après avoir disposé un ampèremètre et un rhéostat dans le circuit. Ensuite, on sort les électrodes de la solution, on rince et on sèche la cathode au-dessus d'une flamme, après l'avoir lavée à l'alcool.

Le nickel qui recouvre la cathode est si brillant qu'on peut à peine distinguer le dépôt du platine de l'électrode. On peut, de cette manière, après avoir achevé la préparation de la solution, effectuer complètement le dosage du cuivre et du nickel en moins de trois heures.

Explication. — Comme le nickel tend moins que le cadmium ou le zinc à former des dépôts poreux sur la cathode, il peut être déposé avec une densité beaucoup plus considérable que ceux-ci. A cause de cela et parce que le potentiel cathodique élevé qui apparaît est favorable pour la précipitation des dernières portions du nickel et aussi parce que le violent dégagement gazeux agite énergiquement l'électrolyte, la durée de la précipitation du nickel est considérablement abrégée. On ne dépose pas le nickel sur la cathode encore recouverte de cuivre, parce que le cuivre se dissout fortement en solution ammoniacale. S'il passait, par hasard, une petite quantité de cuivre en solution au début du dosage du nickel, elle serait sans doute bientôt reprécipitée par le courant mais mélangée avec du nickel. Or l'adhérence d'un tel mélange de métaux est souvent mauvaise et peut faire échouer le dosage. D'un autre côté, le nickel n'a aucune tendance à s'allier avec le platine. On évite de prolonger sans nécessité la durée de la détermination du nickel, parce que, dans ces circonstances, de petites quantités de platine de l'anode passent dans la solution ammoniacale et se déposent, en partie, à la cathode (1).

Expérience 42. Séparation du cuivre et du nickel en électrolyte mobile

Précipitation du cuivre à intensité constante

Remarque préliminaire. — Si l'on veut abréger le dosage du cuivre, en présence de sels de nickel — comme dans l'expérience 40, en présence de zinc — en travaillant avec des intensités plus élevées, sans limiter le voltage, et un électrolyte en mouvement rapide, il faut considérer

(1) Le nickel qui recouvre l'électrode doit être dissous avec le plus grand soin dans NHO^3. On éliminera toutes traces de sels de Ni par des lavages réitérés à l'eau distillée, surtout si l'on a l'habitude de chauffer au rouge la cathode avant le dosage. Sans ces précautions le platine peut se recouvrir de taches noires, qui ne s'en vont que très difficilement. *(N. du T.)*

que ε_M chez le nickel est beaucoup moins négatif que chez le zinc, donc ε_H n'a pas besoin de s'élever aussi haut. Il suffit de chauffer à environ 70-80° en ne prenant qu'une intensité de 1 ampère.

Expérience. — Le dispositif et l'exécution du dosage du cuivre se fait dans 100 centimètres cubes de la solution de cuivre-nickel de l'expérience 41 (p. 179), tout à fait comme dans l'expérience 40 (p. 174), mais seulement avec 1 ampère et en trente minutes. La détermination du nickel peut se faire de nouveau — comme dans l'expérience 41 — sans agitation mécanique de l'électrolyte, puisque celle-ci ne peut plus abréger beaucoup la durée déjà si courte de ce dosage.

Expérience 43. Séparation du cuivre et du nickel en électrolyte mobile

Précipitation du cuivre par la méthode du potentiel cathodique contrôlé

Principe. — On peut encore abréger davantage la précipitation du cuivre en présence de nickel que dans l'expérience précédente, si l'on ne travaille pas avec une intensité constamment petite, mais si au début, quand la concentration en $Cu^{\cdot\cdot}$ est grande, l'on choisit une grande densité de courant — puisqu'on ne risque pas alors, avec une densité de courant élevée, d'atteindre la zone de précipitation du nickel — et si on la diminue au fur et à mesure que la concentration en $Cu^{\cdot\cdot}$ décroît. Dans le dispositif de l'expérience précédente, on n'avait aucun point de repère pour la régulation nécessaire du courant. Le plus sûr moyen de s'arrêter à temps, est de contrôler le potentiel de la cathode servant à la précipitation du cuivre et en réglant l'intensité du courant de s'arranger pour dépasser ε_M pour le cuivre et pour rester au-dessous de ε_M pour le nickel. On a déterminé empiriquement, par des expériences particulières, la limite à laquelle on doit s'arrêter. Pour contrôler le potentiel de la cathode parcourue par le courant, on ne peut se servir que de la méthode d'opposition, avec, pour plus de simplicité, un électromètre capillaire comme instrument de zéro. Comme l'électrolyte est acide, on le mesure par rapport à une électrode Hg/Hg^2SO^4, $H^2SO^4 2\,n$, pour lequel ε_H s'élève à $+\,0{,}67$ volt. On plonge alors le siphon de liaison venant de celle-ci dans l'électrolyte, de façon que son embouchure arrive à l'extérieur de l'électrode externe environ au milieu de sa hauteur. On

trouve, en réalité, comme F. É. M. de la chaîne ainsi mesurée, la différence de potentiel entre la cathode et l'électrolyte l'environnant immédiatement, puisque par la disposition concentrique des électrodes et derrière la cathode, il n'y a aucune ligne de courant, qui puisse provoquer une chute de potentiel sensible dans l'électrolyte entre la cathode et l'ouverture du siphon.

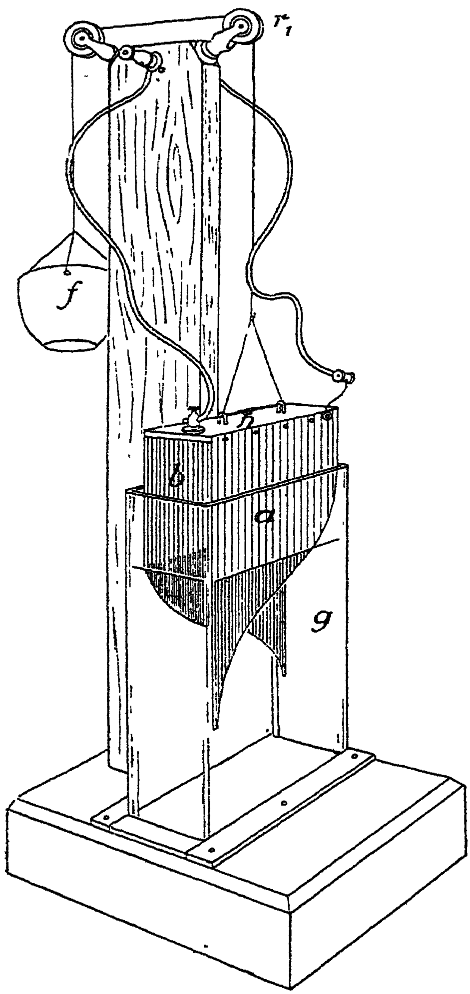
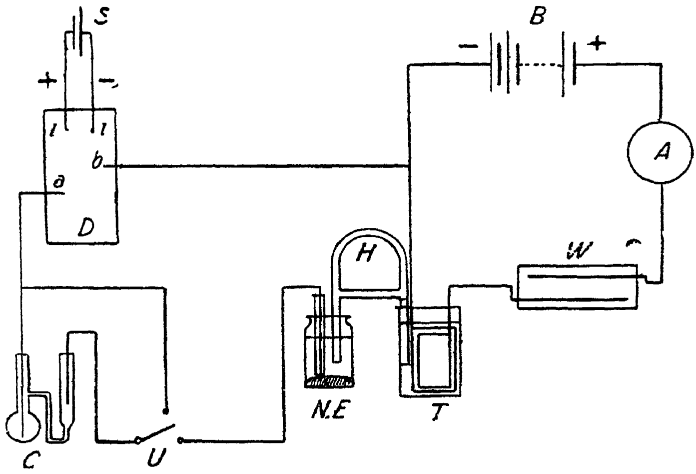


Fig. 44.

Pour exécuter un tel dosage, il est très important d'avoir une résistance extérieure qui permette un réglage très rapide du courant, à l'intérieur de larges limites. On y arrive le mieux au moyen de la résistance liquide de la *figure 44*. Celle-ci se compose d'un grand vase d'accumulateur *g* (24 centimètres de haut, 17 centimètres de long, $7^{cm},7$ de large), qui est rempli d'une lessive de soude à 1,2 pour cent. Les deux électrodes *a* et *b*, découpées dans une feuille de nickel, ont la forme et les dimensions visibles dans la figure et solidement fixées sur la même planche de bois *h*. Des bornes à pinces servent pour l'arrivée du courant. Sur la planche, se trouvent deux crochets, auxquels est attachée une courroie. Elle passe par dessus les poulies r_1 et r_2 et est solidement fixée de l'autre côté à un creuset de fer *f* rempli de grenaille de plomb, formant contre-poids, de telle sorte que les électrodes se maintiennent dans n'importe quelle position.

Electrolyse.

Schéma de montage 18.



S Un accumulateur au plomb.

D Boîte à décades d'Ostwald (p. 39).

C Électromètre capillaire (page 32).

U Manipulateur d'électromètre (page 34).

EN Électrode normale Hg/Hg^2SO^4, $H^2SO^4 2n$.

T Dispositif d'électrolyse *(fig. 43)* (page 176).

H Siphon électrolytique (page 21).

B Source de courant 12-14 volts.

A Ampèremètre 0 à 10 ampères.

W Résistance réglable *(fig. 44)* (page 182).

Le dispositif d'électrolyse utilisé ici a été déjà décrit page 176 *(fig. 43)*. Dans l'expérience suivante comme dans le dessin, l'électrode normale est reliée au bécher, au moyen d'un siphon.

On met dans le bécher d'électrolyse 100 centimètres cubes de la solution de cuivre et de nickel de l'expérience 41 (p. 179) et on les additionne de 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré. Après avoir mis en place les électrodes et l'agitateur dans l'électrolyte et allumé le brûleur sous l'électrolyte, on met en circuit d'une part le courant d'électrolyse qui vient de la batterie B et de l'ampèremètre A, et qui était d'abord interrompu par relevage des électrodes de la résistance liquide W, de l'autre le circuit du courant de mesure formé de l'accumulateur au plomb S, de la boîte de résistance à décades D, de l'électromètre capillaire C, du manipulateur U et de l'électrode normale de référence E. N. L'électrolyse doit commencer avec un potentiel cathodique de

0,70 volt, plus négatif que celui de l'électrode de référence. On intercale entre *a* et *b* (*schéma de montage 18*) une résistance de 350 ohms, qui est nécessaire pour compenser toute différence de potentiel, s'il y a aux bornes extrêmes *i*, *i* de D une tension d'environ 2 volts. Quand l'électrolyte a atteint la température de 80°, on plonge le siphon de l'électrode de référence à l'extérieur de la cathode pesée, on met l'agitateur en activité à environ 1.000 tours minute, et l'on envoie alors le courant, en enfonçant complètement les électrodes de la résistance liquide W. On laisse une main sur le contre-poids *f*, pour le réglage de la résistance W, pendant qu'avec l'autre on met en circuit, à chaque instant, immédiatement et pendant tout le cours de l'électrolyse, l'électromètre avec le manipulateur U et qu'on observe le capillaire par la lunette.

On règle alors à chaque instant la résistance liquide, de manière que l'électromètre ne présente aucune ou qu'une très faible déviation, ce qui exige qu'on relève d'abord rapidement et ensuite plus lentement ses électrodes. L'ampèremètre A, que l'on a placé aussi, de manière qu'on puisse lire ses indications, à côté de l'électromètre, indique, au début, une intensité de 6 à 7 ampères, qui tombe d'abord rapidement et ensuite plus lentement, en environ 5 minutes, à 0,5 ampère. Quand on en est là, on intercale entre *a* et *b*, d'abord 360, puis, après une minute et demie, 370 ohms, en réglant toujours la résistance correspondante, de manière que l'électromètre ne dévie pas. Le dépôt de cuivre progresse simultanément, tandis que l'intensité du courant tombe de 0,3 à 0,25 ampère. On conserve celle-ci environ deux minutes. La précipitation du cuivre est complète après dix minutes en tout, on relève alors le siphon H de la solution, on arrête l'agitateur, et on procède au rinçage, lavage, séchage, comme il est décrit dans l'expérience 10 (p.174). Comme ici, le dégagement d'hydrogène n'est pas trop considérable, le cuivre déposé est dense et d'un beau rouge clair.

Deuxième problème. Galvanoplastie [1]

(F. 12, 26 I)

Expérience 44. Nickelage galvanique

PRINCIPE. — La préparation d'un dépôt métallique par galvanoplastie, se fait, en général, de telle sorte que l'on prend pour ca-

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.* II, chap. XI, § 5, p. 106.

thode l'objet à recouvrir, après un nettoyage convenable, qu'on le met dans une solution d'un sel du métal à déposer et qu'on choisit comme anode ce métal même. Comme celle-ci se dissout sous l'influence du courant, elle remplace dans l'électrolyte les quantités de métal précipitées à la cathode.

Le nickelage galvanique présente la particularité spéciale qu'une anode de nickel tend à devenir passive, c'est-à-dire qu'elle ne peut plus émettre des ions nickel avec la vitesse correspondant à une densité de courant un peu plus forte et c'est pourquoi l'oxygène se dégage et fait naître de l'acide libre.

La différence de potentiel dans un nickelage galvanique monte à cause de cela, la plupart du temps, à plus de 3 volts, tandis qu'elle s'élève à peine à 1 volt pour des anodes complètement solubles, ne devenant pas passives ; souvent même elle reste au-dessous.

La décharge des ions hydrogène à la cathode se fait déjà en solution modérément acide, plus facilement que la précipitation du nickel. L'électrolyte ne doit donc pas devenir très acide, mais il doit, d'un autre côté, posséder une certaine acidité, afin que l'hydrate d'oxyde de nickel ne puisse se former à la cathode, dont les endroits recouverts d'oxyde seraient oubliés dans la précipitation du métal.

Schéma de montage 19.

B Source de courant. Batterie de l'Institut 12 à 14 volts.

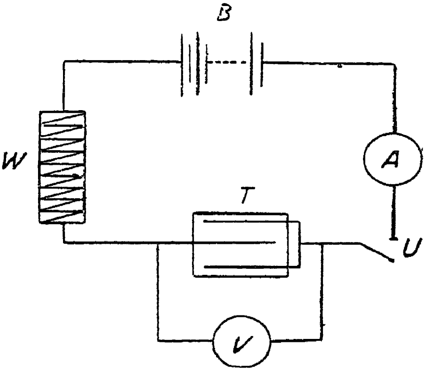
W Rhéostat (page 36).

A Ampèremètre 0,2 à 1 ampère.

V Voltmètre de 0 à 5 volts.

U Interrupteur (page 13).

T Bac d'électrolyse.



Expérience. — Le bac d'électrolyse T, est un vase de verre rectangulaire, d'environ 1/2 litre de capacité. Contre deux de ses parois opposées, on place deux lames de nickel, qui sont courbées à leur

partie supérieure, pour être fixées solidement au bord du bac ; elles sont placées en dérivation comme anodes. Pour fabriquer l'électrolyte, le « bain de nickel », on dissout séparément d'une part 25 grammes de sulfate de nickel dans 250 centimètres cubes et de l'autre 10 grammes d'acide citrique dans 100 centimètres cubes d'eau. La solution de ce dernier est neutralisée avec une une lessive de soude, jusqu'à ce qu'un papier de tournesol soit encore coloré en violet-rouge et étendue alors à 250 centimètres cubes. On mélange les deux solutions. On remplit la cellule avec l'électrolyte et l'on plonge dans le bain une lame de fer d'environ 60 centimètres carrés — préalablement nettoyée avec soin au blanc de Meudon, à l'eau et à l'alcool, de la rouille et de la graisse qui peuvent la couvrir — et on la fixe solidement à un support relié au pôle négatif. On fait attention qu'elle soit bien parallèle et à égales distances des deux lames anodiques.

On fait passer un courant de 0,3 ampère $D_A = 0{,}005$ amp./cm² et l'on mesure de temps en temps la différence de potentiel ; après un quart à une demi-heure on obtient un beau nickelage ; on rince la cathode et on la sèche avec un linge.

Explication. — Malgré l'acide libre se formant à l'anode dans l'électrolyte, on maintient, grâce à la présence de citrate de sodium dans la solution, une petite concentration d'ions hydrogène, puisque l'acide citrique n'est que peu dissocié et encore affaibli par son sel de soude. On peut aussi donner à une solution de sulfate de nickel une très faible concentration en ions hydrogène avec l'acide borique (par exemple 10 grammes d'acide borique pour 25 grammes de sulfate de nickel, dans 500 centimètres cubes). On obtient de même un très beau nickelage ; mais le bain est perdu avec le temps à cause de l'acide sulfurique libéré à l'anode. On ne peut donc l'utiliser que peu de temps sans neutralisation ou bien, on doit employer, au lieu d'anodes en nickel laminé difficilement solubles, des plaques de nickel fondu beaucoup plus faciles à dissoudre.

Expérience 45. Laitonnage galvanique*

(F. 12, 2 b II)

PRINCIPE. — On se sert de cyanures complexes pour la précipitation galvanique de plusieurs métaux, sous une forme dense et

brillante. Comme exemple, nous nous servirons du laitonnage galvanique, qui est très répandu dans la technique comme opération intermédiaire, de plus, elle forme un contraste intéressant avec la séparation du cuivre et du zinc exécutée par électro-analyse (expérience 39).

En solution des sels complexes $KCuCy^2$ ou $KCuCy^3$ et K^2ZnCy^4 les ions métalliques libres n'existent qu'en quantités extrêmement faibles et en fait seulement celles que comportent les équilibres $CuCy^{3''} \rightleftharpoons Cu + 3\ Cy'$ et $ZnCy^{4''} \rightleftharpoons Zn^{\cdot\cdot} + 4\ Cy'$. Comme $ZnCy^{4''}$ est beaucoup moins complexe que $CuCy^{3''}$ — dans une solution de cyano-zincate de potassium, le sel moins difficilement soluble ZnS par exemple, est précipité par l'hydrogène sulfuré, tandis que le Cu^2S, beaucoup plus difficilement soluble, n'est pas précipité de K^2CuCy^3 — la différence de potentiel qui s'élève encore à 1,1 volt (la F. É. M. de l'élément Daniell) dans une solution de sulfates 1 *n* s'abaisse franchement pour les sels K^2CuCy^3 et K^2ZnCy^4 contenus dans la solution à 0,4 volt. Puisque, dans ces circonstances, le zinc est encore beaucoup moins noble que le cuivre, un dépôt simultané des deux métaux n'est pas possible, si la réaction n'oppose des résistances très importantes à la précipitation du cuivre d'une solution de cyanure alcalin, précipitation qui, à la température ordinaire, est toujours plus grande que celle du zinc. Mais le potentiel de précipitation du cuivre se rapproche toujours davantage de celui du zinc quand la densité de courant croît. Pour une densité cathodique de courant $D_c = 0{,}003$ ampère/centimètre carré, ces deux potentiels s'approchent l'un de l'autre, jusqu'à 0,2 volt. Dans ces conditions, le cuivre pourra faciliter la précipitation du zinc, en formant un alliage. c'est-à-dire pour agir comme dépolarisant sur celui-ci.

Pour que le laiton puisse être déposé galvaniquement de la solution indiquée, il y doit régner, sur toute la cathode, une densité de courant d'au moins environ 0,003 ampère/centimètre carré, car il ne faut pas dépasser la température ambiante. Aux températures plus élevées ou pour des densités de courant beaucoup plus faibles; c'est surtout le cuivre qui se dépose. D'un autre côté, il ne doit pas exister dans la solution un trop grand excès de KCN sur la composition des sels K^2CuCy^4 car autrement les résistances opposées par la réaction qui croissent avec la précipitation du métal, deviennent si grandes, que le dégagement d'hydrogène en résulte plus aisément, ce qui fait tendre très rapidement vers zéro, le rendement en courant du laiton.

Expérience. — L'appareil et le montage sont les mêmes que dans l'expérience 44 (p. 185). Les anodes se composent de lames de laiton.

Le bain de laiton est préparé de la manière suivante : 6 gr. 25 d'acétate de cuivre cristallisé et 8 gr. 1 d'acétate de zinc sont dissous dans 250 centimètres cubes d'eau. D'autre part, on prépare une deuxième solution de 17 gr. 5 de cyanure de potassium, 12 gr. 5 de sulfite de soude cristallisé et de 5 grammes de soude anhydre, dans 250 centimètres cubes d'eau et l'on verse en agitant la première solution dans la deuxième. — Pour le laitonnage, on emploie de nouveau une lame de fer soigneusement nettoyée ainsi qu'une densité de courant de 0,005 ampère/centimètre carré. Après un quart d'heure environ, la lame de fer s'est recouverte d'un dépôt uniforme, jaune brillant, de laiton pur ; on le rince avec de l'eau et on le sèche avec un linge.

Explication. — Puisque les sels cuivriques se transforment en solution de cyanure alcalin, d'après l'équation

$$2Cu(CH^3CO^2)^2 + 4KCN \rightarrow 2CuCN + 4KCH^3CO^2 + C^2N^2 \text{ (gaz)}$$

on doit, pour éviter de perdre du cyanogène, réduire le sel cuivrique en sel cuivreux, avant l'adjonction de cyanure de potassium, c'est à quoi sert le sulfite de soude.

$$2Cu(CH^3CO^2)^2 + 2Na^2SO^3 + H^2O \rightarrow Cu^2SO^3 + Na^2SO^4 + 2NaCH^3CO^2 + 2CH^3CO^2H$$

Mais comme l'acide acétique mis en liberté ici pourrait provoquer le dégagement d'acide cyanhydrique, on doit neutraliser celui-ci. C'est à quoi sert l'addition de soude au bain.

On se rendra compte, en calculant les quantités moléculaires, que les quantités de substances utilisées, qui sont indiquées dans les instructions plus haut, correspondent aux rapports stöchiométriques exigés par la théorie.

C. — PRÉPARATIONS MINÉRALES IMPORTANTES

Premier problème. — Électrolyse des chlorures alcalins

Généralités. — L' « électrolyse des chlorures alcalins » comprend tous les phénomènes qui peuvent apparaître, sous l'influence du passage du courant électrique à travers des solutions aqueuses de chlorure de sodium ou de potassium. Suivant le mode opératoire employé, nous aurons donc à étudier d'abord la formation d'hypochlorite (lessive de blanchiment) et de chlorate, puis celle du chlore et de l'hydrate alcalin.

§ *a) Hypochlorite et chlorate* (1)

(F: **14** B, 2 a.)

L'analyse des gaz joue un rôle important pour suivre la marche de la formation de l'hypochlorite et du chlorate. Nous la rencontrerons, d'une façon tout à fait générale, pour étudier la marche instantanée des phénomènes de réduction ou d'oxydation électrolytiques, en évitant d'extraire la moindre prise d'essai de l'électrolyte. Car lorsqu'un même courant passe pendant le même temps à travers deux solutions — ce qui est le cas, si elles sont en série — elles sont traversées par la même quantité de courant. S'il s'agit de deux voltamètres à gaz tonnant, l'électrolyse, dans les deux solutions, se réduit exclusivement à la décomposition de l'eau en H^2 et O^2, et les quantités de gaz dégagés doivent être absolument identiques, en volume et composition. Mais s'il n'y a qu'une cellule qui soit un voltamètre et que l'autre, au contraire, soit remplie d'une solution qui contienne une substance réductrice ou oxydable, dans ces conditions, cette dernière dégage moins de gaz que le voltamètre. La mesure du volume du gaz dégagé de la cellule et son analyse, sa comparaison avec celui du mélange dégagé pendant le même temps dans le voltamètre, donnent la portion du courant qui a été

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.* II, chap. XII, p. 256-306.

employée à la réduction ou à l'oxydation. Nous apprendrons à connaitre, par les expériences mêmes, les détails de cette sorte d'analyse.

Il est bon, avant d'utiliser les éprouvettes à gaz, de relire le paragraphe de la page 27, qui les concerne.

Nous présentons deux méthodes pour étudier le problème de la formation de l'hypochlorite et du chlorate.

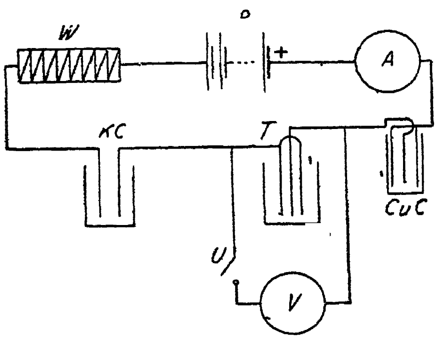
α) Étude des phénomènes en *une* expérience. Cette méthode se recommande pour la pratique courante.

β) Étude des phénomènes en trois expériences. Cette méthode se recommande pour les étudiants plus avancés, qui veulent se familiariser avec la théorie. Ceux qui travaillent d'après β, négligeront évidemment α.

α) Étude des phénomènes en une expérience

Expérience 46 *

Schéma de montage 20



B Source de courant 12 à 14 volts.
A Ampèremètre 0,5 à 5 ampères.
V Voltmètre de 0 à 5 volts.
U Interrupteur (page 13).
W Résistance réglable (page 36).
CuC Voltamètre à cuivre (page. 23).
KC Voltamètre à gaz tonnant (p. 25).
T Cellule d'électrolyse.

La cellule d'électrolyse *g*, *figure 45* (p. 191), se compose d'une conserve à collection de 300 centimètres cubes, muni d'un bouchon plat convenable, en caoutchouc (environ 2 centimètres d'épaisseur). Ce bouchon est percé de cinq trous, un dans le milieu, les quatre autres également distants (1cm5) de celui-ci et symétriquement disposés. Les fils de connexions des trois électrodes *a*, *b*, *b*, sont soudés dans des tubes de verre, qui sont enfoncés dans les trois trous du bouchon, situés en ligne droite, l'anode *a*, au milieu, les cathodes *b*, *b* des deux côtés.

L'anode *a* est une lame de platine, de 10 centimètres carrés, soudée à un fil de platine. Les cathodes sont formées de coques de fil de platine

mince, soudées à un fil conducteur en platine plus épais. Des électrodes en fil ⊞ (croix de fenêtre) sont encore préférables. La périphérie de ces cathodes doit correspondre à peu près à celle de la lame de platine, afin d'obtenir une distribution aussi uniforme que possible des lignes de

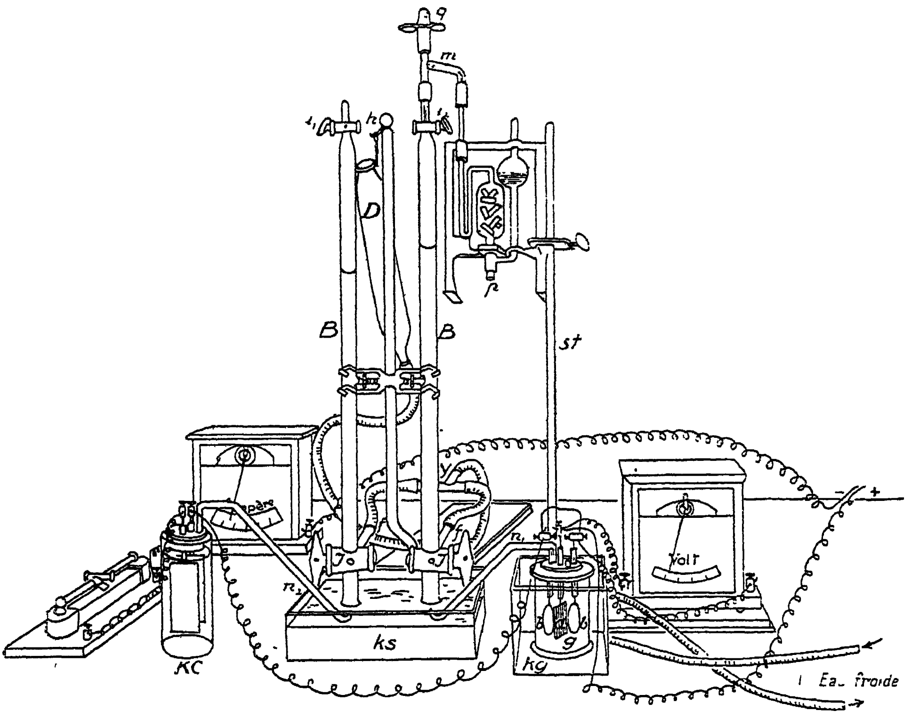


FIG. 45.

courant sur l'anode. Les trois électrodes sont disposées dans des plans parallèles et doivent plonger dans l'électrolyte, après avoir été enfoncées dans le bouchon.

La cellule est remplie de 250 centimètres cubes d'une solution de chlorure de sodium à 25 %, contenant 0 gr. 2 de chromate de potassium pour 100 centimètres cubes. Entre le bouchon et le niveau du liquide, il ne doit rester qu'un espace vide de 1 à 1,5 centimètre de haut.

Dans l'une des ouvertures encore libre du bouchon, on enfonce un tube de verre assez profondément pour qu'il plonge dans le liquide. Sa longueur doit être choisie de telle sorte qu'un bout du tube fasse encore saillie au-dessus du bouchon. On fait glisser sur son extrémité un bout de tube de caoutchouc fermé par une petite baguette de verre. Ce tube

doit permettre de faire des prises d'essai dans le liquide. C'est pourquoi on le choisit d'un diamètre tel que la pipette qui servira à faire les prises puisse s'y introduire commodément. L'immersion du tube au-dessous du niveau du liquide est nécessaire, pour empêcher l'air de pénétrer pendant la prise d'essai.

Dans le dernier trou du bouchon, on enfonce l'extrémité la plus courte d'un tube de dégagement n_1 deux fois coudé, juste assez long pour dépasser légèrement la partie inférieure du bouchon. Pendant l'électrolyse, la cellule est placée dans un réfrigérant *k.g* (voir p. 47), traversé par un courant d'eau pendant l'expérience.

n_1 et le tube de dégagement n_2 venant du voltamètre à gaz tonnant KC, débouchent dans un grand cristallisoir *ks*, ou mieux dans une bassine plate, en fer émaillé — qui est moins fragile. Deux éprouvettes à gaz B (*fig. 13a* p. 27), à robinet, contenant environ 110-120 centimètres cubes et divisés en dixièmes de centimètre cube, plongent dans le cristallisoir. Elles sont reliées, au-dessous de la graduation, au moyen de tubes de caoutchouc, fixés à la tubulure latérale *f* du robinet inférieur et au tube à trois voies *y*, avec le tube de niveau D attaché au crochet *h*. L'éprouvette dessinée à droite possède un tube capillaire *m*, qui permet de la mettre en communication soit avec l'air, en ouvrant le robinet i_2 et la pince de Mohr *q*, soit en fermant la pince de Mohr et ouvrant i_2 avec une pipette de Hempel *p* fixée au support *st*, pour l'absorption d'oxygène.

La pipette (1) est remplie avec des petits rouleaux de toile de cuivre et les solutions suivantes :

Le volume du laboratoire avec une solution saturée de CO^3Am^2 commercial ;
1/2 volume avec de l'ammoniaque de poids spécifique 0,95 ;
1/2 volume avec de l'eau.

On prépare en outre :

2 burettes, divisées en dixièmes de centimètre cube ;
1 pipette de 1 centimètre cube ;
Une solution d'acide arsénieux $n/10$;
Une solution de permanganate $n/10$.

---

(1) W. Hempel, *Gas analytische Methoden* 3 *Auf.* (Braunschweig, 1900), page 142.

Après installation des appareils, on remplit d'eau le cristallisoir et les éprouvettes à gaz (p. 28). Les extrémités des tubes de dégagement doivent plonger dans l'eau du cristallisoir et être placées d'abord de manière qu'elle ne se trouvent pas sous les éprouvettes à gaz.

On s'arrange pour commencer l'expérience de façon à pouvoir la suivre pendant cinq heures. Après avoir pesé et suspendu la cathode de cuivre dans le voltamètre, on ferme le circuit, on règle l'intensité du courant à 2 ampères (qu'on maintiendra constante, pendant toute la durée de l'expérience) et l'on note le temps. La cellule d'expérience et le voltamètre à gaz tonnant étant placés en série, sont parcourus par la même quantité de courant. Cela n'est évidemment pas tout à fait exact, si, comme dans le dessin, un voltmètre est mis en dérivation sur la cellule. Comme malgré sa grande résistance, le voltmètre permet le passage d'une fraction du courant, il est plus exact de n'intercaler le voltmètre au moyen de l'interrupteur U (*schéma de montage 20*, p. 190) que lorsqu'on désire faire une lecture de potentiel.

Les gaz dégagés des cellules s'échappent d'abord dans l'air. 15 minutes après le commencement du passage du courant, on saisit les tubes de dégagement, chacun avec une main et on introduit simultanément leurs extrémités sous les éprouvettes à gaz, les robinets J étant dans la position convenable (p. 28). Lorsqu'on a recueilli environ 80 centimètres cubes de gaz du voltamètre, on retire de nouveau, simultanément, les deux tubes de dégagement de dessous les éprouvettes à gaz. On les met ensuite en relation avec le tube de niveau D, par une rotation convenable des robinets J (p. 28). On maintient ensuite le tube de niveau contre l'éprouvette de gauche B, de manière que les niveaux, dans les deux tubes, soient situés dans le même plan horizontal, puis on lit et l'on note le volume du gaz tonnant. Le tiers de celui-ci est de l'oxygène. les deux tiers de l'hydrogène. Après avoir lu de la même manière le volume du gaz de la cellule, recueilli dans l'éprouvette de droite, on le fait passer par *m* dans la pipette *p* et on l'y laisse séjourner cinq minutes. Après avoir réintroduit le gaz dans l'éprouvette, on détermine le volume du résidu gazeux, formé d'hydrogène pur ; on trouve le volume de l'oxygène par soustraction de celui de l'oxygène du volume total. Ensuite, on remplit de nouveau avec de l'eau les tubes B, en tournant convenablement les robinets J (p. 28), et élevant le tube de niveau D à une hauteur convenable, après ouverture de i_1, i_2 et q, et on referme

i_1 et i_2, après remplissage. Si la quantité d'eau qui se trouve dans D n'est pas suffisante, on tourne l'un des robinets J dans le position convenable (p. 28) et l'on siphonne l'eau dans la fontaine du tube de niveau, en abaissant D. Quand les éprouvettes à gaz sont ainsi remplies d'eau, on remet les robinets J dans la position initiale et l'appareil est prêt pour une nouvelle analyse de gaz.

On fera de telles analyses de gaz, à des intervalles de temps déterminés, environ toutes les demi-heures et l'on portera les résultats dans un tableau analogue au tableau 11. On désigne par « heure après le début de l'électrolyse », l'instant du début de l'analyse de gaz ou plus exactement cet instant + la moitié du temps qui s'écoule entre le commencement et la fin de l'analyse.

TABLEAU 11.

Heures après le début de l'électrolyse	Gaz tonnant			Gaz de la cellule			Oxydation %	Rendement %	Cm³ As^2O^3	Tension aux bornes
	H^2+O^2	H^2	O^2	H^2+O^2	H^2	O^2				

Pendant le temps qui s'écoule entre deux analyses de gaz, donc environ une demi, une, une heure et demie après le commencement de l'analyse, on prélève, avec une pipette, 1 centimètre cube de l'électrolyte et on le fait couler dans un bécher, contenant environ 50 centimètres cubes d'eau. On y dose par titrimétrie, d'après la méthode de Pennot [1], la teneur en hypochlorite, par une solution $n/10$ d'acide arsénieux, par touches sur du papier à l'iodure d'amidon. On joint également les résultats au tableau.

Les données de l'analyse des gaz nous permettent d'établir les phénomènes d'oxydation et de réduction qui se passent à l'intérieur de la cellule, à chaque stade de l'électrolyse. Par exemple, on a trouvé dans une analyse : 75 centimètres cubes de gaz, pour le voltamètre et 55 centimètres cubes pour la cellule dont 15 centimètres cubes de O^2 et 40 cen-

(1) F.-P. Treadwell, *Analyse quantitative*, 2e éd. française (Paris, 1919), page 628.

timètres cubes de H^2. Comme dans le voltamètre, l'eau se décompose exclusivement en ses éléments, le gaz se compose de 50 centimètres cubes d'H^2 et de 25 centimètres cubes O^2. Si dans la cellule, nous n'avions qu'une décomposition de l'eau en ses éléments gazeux, les gaz dégagés devraient également se composer de 50 centimètres cubes H^2 et de 25 centimètres cubes de O^2. Car nous avons recueilli les gaz dégagés des deux cellules pendant des temps égaux par le même courant. Puisque, d'après l'analyse, les gaz de la cellule ne contiennent que 40 centimètres cubes H^2 et 15 centimètres cubes de O^2 (50 — 40) = 10 centimètres cubes de H^2 et (25 — 15) = 10 centimètres cubes O^2, doivent avoir été utilisés respectivement à la réduction et à l'oxydation.

Si 50 centimètres cubes de H^2 étaient employés, la réduction s'élèverait à 100 %, comme il n'en manque que 10 centimètres cubes, elle ne se monte qu'à 20 %.

Si l'on avait utilisé 25 centimètres cubes de O^2, l'oxydation s'élèverait à 100 %, comme il n'en manque que 10 centimètres cubes, elle ne se monte qu'à 40 %.

Le but de l'électrolyse sans diaphragme des chlorures alcalins est d'obtenir les produits d'oxydation (hypochlorite et chlorate). L'oxydation observée est donc un gain. La réduction provoque la redestruction des produits d'oxydation formés par le courant à la cathode, c'est donc une perte. Le rendement, est par conséquent, la différence entre le gain et la perte, entre l'oxydation et la réduction, donc, dans notre exemple il y a un rendement en courant de 20 %. Il se trouve que dans notre expérience, à cause de la présence de chromate (voir p. 203). le pourcentage de réduction reste très faible et peut, par conséquent, être négligé.

Tous les chiffres des analyses des gaz servent à calculer de cette manière, l'oxydation et le rendement et les résultats sont portés dans le tableau 11.

Pour construire une courbe représentative, on porte en abcisses les temps depuis le début de l'électrolyse, et en ordonnées d'une part, les rendements pour cent, et de l'autre le nombre de centimètres cubes de As^2O^3 utilisés pour le titrage. On obtient alors un dessin analogue à la *figure 46*.

On voit sur cette figure que le rendement et la concentration en hypochlorite varient proportionnellement à la durée de l'électrolyse

et deviennent simultanément constants. L'hypochlorite est l'agent actif de la lessive électrolytique de blanchiment ; si l'on veut produire celui-ci, on doit, pour ne pas dépenser le courant en pure perte, interrompre l'électrolyse avant que la courbe de l'hypochlorite-oxygène ne devienne horizontale. Puisqu'à partir de ce moment il ne se forme plus d'hypochlorite et que pourtant — par suite des valeurs positives du rendement — le courant est utilisé pour l'oxydation, il doit se former, en dehors de l'hypochlorite, au moins un autre produit d'oxydation.

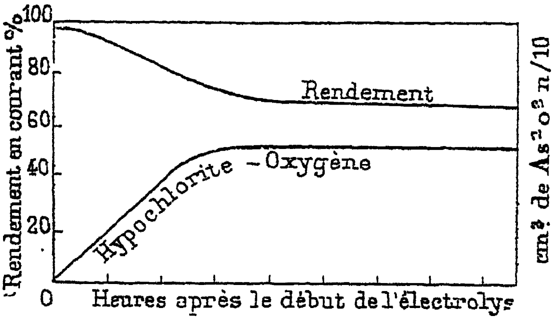


FIG. 46.

Il se produit exclusivement du chlorate, dès que le titre en hypochlorite est devenu constant.

Lorsque l'électrolyse en est arrivé à ce point, ce qui a lieu au bout de quatre à cinq heures, on la laisse fabriquer du chlorate pendant vingt-quatre heures, en faisant plus rarement et en tous cas à la fin, une analyse de gaz et un titrage. Ensuite, on ajoute à l'électrolyte, avec une pipette effilée ou au moyen d'un entonnoir à tige longue et étroite plongeant tout au fond du vase, suffisamment d'acide chlorhydrique pour transformer un tiers de l'hypochlorite en acide hypochloreux, d'après l'équation

$$NaClO + HCl = HClO + NaCl$$

et l'on établit par deux analyses de gaz, la première faite un quart d'heure après l'addition d'acide, la seconde environ une heure après l'élévation du rendement en courant qui en résulte. On détermine, en même temps, le titre en hypochlorite. Ensuite, on interrompt le courant, on étend l'électrolyte à 500 centimètres cubes et on détermine dans 2 centimètres cubes la teneur en oxygène actif (ne provenant guère que du chlorate), de la manière suivante :

On fait bouillir la prise d'essai avec une quantité mesurée d'une solution de sulfate ferreux, dont le titre a été déterminé avec du perman-

ganate $n/10$, dans un petit ballon fermé par une soupape de Bunsen [1], ou rempli et parcouru par un courant de CO^2 et l'on retitre après refroidissement l'excès de fer ferreux au permanganate. Comme la prise d'essai contient des chlorures, on doit employer la méthode de Zimmermann Reinhardt [2].

Au moyen du cuivre déposé dans le voltamètre, on détermine le rendement en courant. Çelui-ci doit coïncider avec la valeur moyenne — donnée par les analyses de gaz — que l'on obtient de la manière suivante :

Sur un morceau de papier millimétrique pas trop mince, on représente graphiquement, dans un système de coordonnées rectangulaires, la relation entre le rendement en courant et le temps, en portant les temps en heures en abcisses, les rendements en courant en ordonnées. En réunissant les points déterminés ainsi, on obtient une courbe qui a la forme a_1, b, c, e de la *figure 47*. $d\ h$ est l'intervalle de temps qu'a duré l'électrolyse.

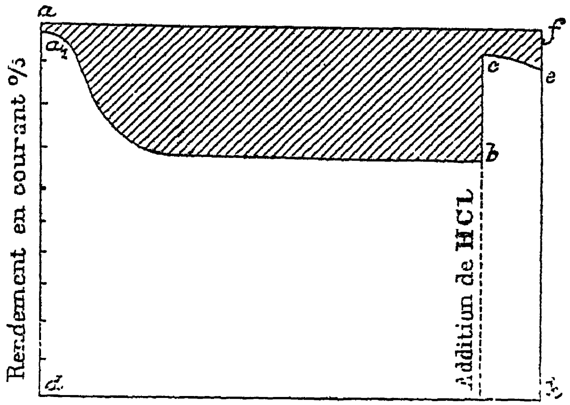


FIG. 47.

En h et a, on mène des perpendiculaires respectivement à dh et ad, jusqu'à leur intersection f. Alors l'aire $a_1\ b\ c\ e\ h\ d$ correspond au rendement effectif, le rectangle $a\ d\ h\ f$ au rendement théorique. Si l'aire du rectangle est prise égale à 100, le rapport des deux aires correspond au rendement pour cent en courant. On le détermine le plus simplement par pesées des morceaux de papier correspondants aux deux aires, On pèse le morceau non hachuré y gr., les deux morceaux x gr., le rendement en courant pour cent est alors $100\,\frac{y}{x}$. Cette valeur doit coïncider avec la moyenne des titrages. *Explication*, voir page 200.

(1) Treadwell, *Analyse quantitative*, 2e éd. franç. (Paris, 1919), p. 558.
(2) *Id.*, p. 464.

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES EN TROIS EXPÉRIENCES.

Schéma de montage 20, page 190.

La cellule électrolytique et la construction de l'appareil sont les mêmes que dans l'expérience 46, *figure 45*, page 191.

Expérience 47. Electrolyse sans chromate

On n'utilise pas le voltamètre. L'électrolyte se compose d'une solution à 20 % de chlorure de sodium *sans* addition de chromate. L'expérience est conduite exactement comme l'expérience 46, en ne continuant que pendant 5 heures les titrages et les analyses de gaz jusqu'à ce que la teneur en hypochlorite soit devenue constante. On s'arrête alors. On ne fait pas la détermination du rendement en courant et l'addition d'HCl comme dans l'expérience 46. Les résultats sur l'oxydation, la réduction, l'oxygène-hypochlorite et leur relation avec le temps sont représentées graphiquement, comme au N° 46 et on obtient un dessin analogue à la *figure 48*.

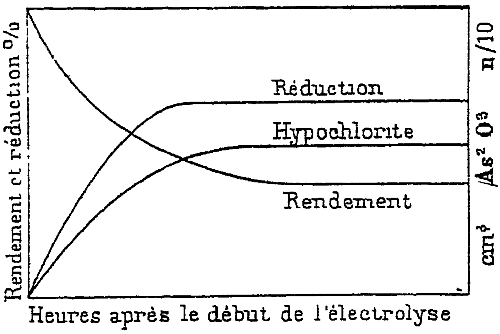


FIG. 48.

Expérience 48. Électrolyse avec chromate

Schéma de montage 20, page 190

C'est exactement comme dans l'expérience 47 mais le voltamètre est mis en série. L'électrolyte est une solution à 20 % de chlorure de sodium, additionnée de 0 gr. 2 de chromate de potassium pour 100 centimètres cubes.

1, 2, 3, etc... heures après le début de l'élec-

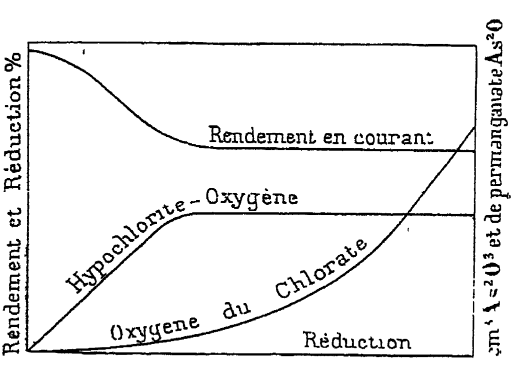


FIG. 49.

trolyse, on fait deux prises de 1 centimètre cube de l'électrolyte. L'une est utilisée pour déterminer l'hypochlorite, tandis que l'autre sert à doser l'oxygène total, par la méthode décrite page 196.

½, 1 ½, 2 ½, etc..... heures après le début de l'électrolyse, on fait des analyses de gaz comme dans l'expérience 46, page 193. On rassemble les résultats dans un tableau analogue au tableau 12. Ils donnent, comme représentation graphique, des courbes analogues à la *figure 49.*

TABLEAU 12.

Heures après le début de l'électrolyse	cm³ de gaz tonnant			Gaz de la cellule en cm³			Pourcentages			As^2O^3	As^2O^3 $KMnO^4$	Différence de potentiel aux bornes
	H^2+O^2	H^2	O^2	H^2+O^2	H^2	O^2	Réduction	Oxydation	Rendement	cm³	cm³	

Au bout de six ou sept heures, on arrête l'expérience. Le cuivre déposé dans le voltamètre est pesé, on en déduit la quantité de courant qui l'a traversé. La totalité de l'électrolyte est versée dans une fiole jaugée et étendue à un volume déterminé — environ 500 centimètres cubes. On détermine l'oxygène total dans une partie aliquote, comme il est décrit dans l'expérience 46, et l'on calcule le rendement en courant.

On utilise les résultats des analyses de gaz pour déterminer les rendements instantanés et comme on l'indique, page 197, pour déterminer le rendement moyen en produits d'oxydation.

La différence essentielle entre les résultats de l'expérience 48 et ceux de l'expérience 47 est qu'il n'y a cette fois qu'une réduction insignifiante, et que le titre constant en hypochlorite et le rendement constant en courant sont plus grands. Nous voyons de plus ici qu'aussi longtemps que la concentration en hypochlorite croît, celle du chlorate n'augmente que lentement. Ce n'est que lorsque le titre en hypochlorite est devenu constant, que la quantité de chlorate formée croît beaucoup et continuellement, signes qu'à partir de ce moment la totalité du courant est utilisée pour la formation du chlorate

Explication des expériences 46-48. — L'interprétation des phénomènes se fait de la manière suivante :

Au commencement de l'électrolyse, il n'existe, en dehors de ceux de l'eau, que les ions $Na^{\cdot}$ et Cl'. Comme les $H^{\cdot}$ sont déchargés beaucoup plus facilement que les ions $Na^{\cdot}$, même pour une concentration très faible, le phénomène de décharge à la cathode est le suivant

$$2OH' + 2H^{\cdot} - 2\mathfrak{F} = 2OH' + H^2$$

La formation de $H^{\cdot}$ se fait d'après la réaction

$$2H^2O \rightleftarrows 2OH' + 2H^{\cdot}$$

tandis que les OH' abandonnés par les $H^{\cdot}$ déchargés donnent avec $Na^{\cdot}$ l'hydrate de l'oxyde alcalin

$$2OH' + 2Na^{\cdot} \rightleftarrows 2NaOH$$

$2\,\mathfrak{F}$ forment donc à la cathode deux équivalents d'hydrogène et deux équivalents de soude.

Par suite des positions mutuelles des potentiels de l'oxygène et du chlore, les ions OH' de l'eau peuvent se décharger à l'anode un peu plus facilement que les ions Cl', dans une solution de NaCl environ 3 à 4 *n*. Mais comme toute décharge exige une surtension, une dernière réaction intervient ici

$$2Cl' + 2\mathfrak{F} = Cl^2$$

D'après la loi de Faraday, les produits anodiques et cathodiques se forment en quantités équivalentes, donc ici H^2, NaOH, et Cl^2. Si ces deux derniers se combinent soit par diffusion, ou par l'agitation provoquée par le dégagement d'hydrogène, il se formera de l'hypochlorite de la même manière que par introduction d'un courant de chlore dans une lessive de soude :

$$Cl^2 + 2NaOH = NaCl + NaOCl + H^2O$$

$$\text{ou plutôt : } Cl^2 + 2OH' = Cl' + ClO' + H^2O$$

La formation de l'hypochlorite progressera aussi longtemps que le courant n'agira pas sur celui-ci. Mais il se trouve que la tension de décomposition d'une solution de chlorure exempte de NaOCl-*n* est plus petite que celle d'une solution de NaCl-*n*. Si une solution de chlorure exempte au début d'hypochlorite, est électrolysée, c'est-à-dire si le potentiel de l'anode détermine le phénomène de décharge du chlore, il suffira d'une très faible concentration en ClO' à l'anode, pour que ces

anions soient déchargés avec le chlore. Puisque, comme nous le verrons bientôt, cette décharge est liée à une transformation de l'hypochlorite, il ne doit pouvoir s'en accumuler que de petites quantités dans la solution électrolysée de chlorure. Si nous pouvions, au contraire, démontrer la présence de quantités d'hypochlorite plus grandes, cela montrerait, par conséquent, que des quantités équivalentes de $NaOH$ et de Cl^2 ne se trouvent pas réparties dans tout l'électrolyte, mais que la soude est plus dense à la cathode et que le chlore prédomine aux alentours de l'anode. Dans de tels cas, on doit tenir compte qu'il y a entre Cl^2 et OH' à l'anode une réaction de double de décomposition, décomposable en deux réactions successives, et en réalité réversibles.

$$Cl^2 + OH' \rightleftharpoons HOCl + Cl' \qquad (1)$$
$$HOCl + OH' \rightleftharpoons ClO' + H^2O$$

Par conséquent, à l'anode, il ne se forme pas d'abord de l'hypochlorite, mais de l'acide hypochloreux et l'hypochlorite ne se forme qu'à quelque distance de l'électrode. Mais l'hypochlorite — comme tout sel alcalin — se dissocie fortement en ses ions, tandis que l'acide hypochloreux, comme acide très faible, ne libère qu'une quantité tout à fait négligeable de ClO'. Par conséquent, il ne peut y avoir à l'anode une concentration importante en hypochlorite-oxygène, sans qu'il n'y ait plus qu'une concentration de ClO' négligeable, employée à être combinée. Mais comme l'hypochlorite s'accumule toujours de plus en plus dans l'électrolyte et que ses anions émigrent de plus en plus avec Cl', vers l'anode, leur concentration augmentera sur l'électrode. A mesure que cela se produit, ces ions succombent de plus en plus à la décharge anodique. Cela résulte de

$$6ClO' + 6\mathfrak{F} = 6ClO \qquad (2)$$
$$6ClO + 3H^2O = 2HClO^3 + 4HCl + 3O$$
$$\overline{6ClO' + 3H^2O + 6\mathfrak{F} = 2HClO^3 + 4HCl + 3O}$$

Les 6 équivalents d'acide, qui se forment ici, sont neutralisés par les 6 équivalents d'alcali, qui doivent s'être formés à la cathode, quand 6 ClO' sont déchargés à l'anode

$$2HClO^3 + 6OH' + 4HCl = 2ClO^{3\prime} + 4Cl' + 6H^2O$$
$$6ClO' + 6OH' + 6\mathfrak{F} = 2ClO^{3\prime} + 4Cl' + 3H^2O + 3O$$

Le dégagement d'oxygène et la formation de chlorate commence et croît avec le début et l'importance de la réaction 2. Le courant se

partage alors à l'anode la décharge des ions Cl′ et ClO′, d'après le rapport de leurs concentrations et de leurs facilités de « décharge ».

Puisque de cette manière, le ClO′ formé temporairement, est utilisé de plus en plus à la formation de chlorate, son augmentation de concentration ne peut pas être uniformément proportionnelle au temps, mais doit devenir toujours plus faible, jusqu'au moment où il s'en forme d'après

$$2Cl' + 2OH' + 2\mathfrak{F} = Cl' + ClO' + H^2O \qquad (3)$$

autant qu'il s'en détruit d'après

$$6ClO' + 6OH' + 6\mathfrak{F} = 2ClO^{3\prime} + 4Cl + 3H^2O + 3O \qquad (4)$$

A partir de ce moment, il n'y a plus aucun accroissement de la concentration en hypochlorite et du dégagement d'oxygène. La concentration en hypochlorite reste constante et le courant ne produit plus que du chlorate. Portons dans le calcul le fait qu'il se forme autant de ClO′ qu'il s'en détruit, nous additionnerons les deux équations

$$12Cl' + 12OH' + 12\mathfrak{F} = 6Cl' + 6ClO' + 6H^2O \qquad (3a)$$

$$\underline{6ClO' + 6OH' + 6\mathfrak{F} = 4Cl' + 2ClO^{3\prime} + 3H^2O + 3O} \qquad (4)$$

il en résultera

$$12Cl' + 18OH' + 18\mathfrak{F} = 10Cl' + 2ClO^{3\prime} + 9H^2O + 3O$$

ou

$$2Cl' + 18OH' + 18\mathfrak{F} = 2ClO^{3\prime} + 9H^2O + 3O \qquad (5)$$

pour équation brute de la réaction qui se passe maintenant exclusivement. Cette équation montre que pour 18 $\mathfrak{F}$, il ne se forme que 12 équivalents d'oxygène actif à l'état chlorate, au lieu des 18 possibles, tandis que 6 équivalents d'oxygène, donc le tiers, sont perdus à l'état gazeux. A partir du moment où la concentration en hypochlorite devient constante, il doit en être de même du rendement en courant et, en réalité, celui-ci peut s'élever à 66,6 % au maximum. On suppose par là, que l'hypochlorite ne se détruit par aucun autre phénomène que celui que représente l'équation (2) et aussi qu'il permet seul le dégagement d'oxygène anodique. Ceci est d'autant plus exact que la solution du chlorure alcalin est plus neutre. L'enrichissement en chlorate, au cours de l'électrolyse, n'y change rien, puisque sa tension de décomposition est beaucoup plus élevée que celle du chlorure. Sa participation aux phénomènes anodiques n'a pas lieu, aussi longtemps que la densité de courant dispose à l'anode d'ions Cl′ en concentration suffisante.

Dans l'expérience 47, le rendement en courant n'atteint pas toute sa valeur de 66,6 %, parce qu'alors l'hypochlorite se détruit aussi par réduction (1). Les ions ClO′ sont aussi atteints à la cathode, dans les circonstances ordinaires et y réagissent avec l'hydrogène, qui y est libéré d'après l'équation

$$ClO' + H^2 = Cl' + H^2O \qquad (6)$$

Mais si la cathode est revêtue d'un enduit poreux, en substance non conductrice, la pénétration des ions ClO′ à la cathode et, par conséquent, aussi la réduction pourront devenir plus difficiles ou même cesser. De tels enduits, agissant comme diaphragmes, se forment dans certaines circonstances, pendant l'électrolyse. Si, par exemple, la solution de chlorure de sodium ne contient que de petites quantités d'un sel de chaux, ce qui a lieu en général pour le sel commercial, on observe, surtout chez les cathodes fabriquées avec des fils, qu'elles se recouvrent d'une croûte de chaux. C'est pourquoi, en règle générale, la réduction est beaucoup plus faible, quand on emploie du chlorure de sodium impur que lorsqu'on utilise du sel pur. — L'action surprenante de l'addition de chromate dans les expériences 46 et 48, se ramène aussi à la formation de tels diaphragmes. Par réduction de l'acide chromique, il se forme un oxyde de chrome qui adhère très solidement sur la cathode et empêche complètement, même en couche extraordinairement mince, aussi bien une réduction ultérieure de l'acide chromique que celle de l'hypochlorite.

On ne peut reconnaître la modification qui s'est produite à la cathode que lorsqu'elle est formée d'une lame de platine. En la comparant à la lumière, après rinçage à l'eau, avec une lame semblable de platine pur non utilisée, elle présente alors une coloration jaunâtre.

Expérience 49. Électrolyse en présence d'acide hypochloreux libre

Dispositif comme dans l'expérience 46, figure 45, page 191

Une solution saturée de chlorure de *potassium* additionnée de 0 gr. 2 de chromate de potassium jaune par 100 centimètres cubes de solution, sert d'électrolyte. On prépare, en outre de celles déjà indiquées page 192, deux autres burettes de titrage, ainsi qu'une solution de HCl *n* /10 et de NaOH *n* /10, et une solution à 3 % d'eau oxygénée.

(1) Le chlorate n'est pas réduit sur une cathode de platine, mais seulement sur une cathode de fer.

La cathode du voltamètre à cuivre est pesée et après l'avoir installée, on commence l'électrolyse avec deux ampères et on continue, jusqu'à ce que le rendement en courant soit tombé à environ 67 %. On verra le temps nécessaire pour cela d'après l'expérience 48. L'expérience est conduite en un jour et le courant alors interrompu.

Le jour suivant, le courant est réinstallé. Environ un quart d'heure après, on fait une analyse de gaz et l'on détermine immédiatement sur 1 centimètre cube d'électrolyte, l'oxygène de l'hypochlorite. Ensuite, on ajoute assez d'acide chlorhydrique concentré pour qu'un tiers de l'hypochlorite soit transformé en acide hypochloreux libre, d'après l'équation

$$NaClO + HCl = HClO + NaCl \qquad (7)$$

On fait couler lentement l'acide chlorhydrique dans l'électrolyte, tout à fait au fond du vase, par le tube à prises d'essais, comme il est décrit dans l'expérience 46 (page 196), afin que le chlore s'échappe aussi peu que possible. Ensuite, on fait toutes les demi-heures une analyse de gaz et une détermination de l'hypochlorite et de l'acide hypochloreux libre.

On ne peut pas doser directement le HClO d'une solution de NaClO et HClO par titrage avec NaOH *n* /10, parce que l'indicateur est détruit et que HClO est un acide trop faible.

Le dosage se fait, à cause de cela, de la manière suivante :

5 centimètres cubes d'eau oxygénée à 3 % sont dilués avec 60 centimètres cubes d'eau et neutralisés avec NaOH *n* /10, après addition d'une goutte de phénol-phtaléine. Ensuite, on fait couler exactement 10 centimètres cubes de NaOH *n* /10 et 1 centimètre cube de l'électrolyte. Les réactions suivantes ont lieu :

$$NaClO + H^2O^2 = NaCl + O^2 + H^2O \qquad (8)$$

$$HClO + H^2O^2 = HCl + O^2 + H^2O \qquad (9)$$

L'acide chlorhydrique, qui a pris naissance, neutralise une partie de la NaOH ajoutée en excès. On revient ensuite à la neutralité, avec HCl *n* /10 (après addition, s'il est nécessaire, d'une autre goutte de phénol-phtaléine). Si l'on emploie pour cela *b* centimètres cubes, l'HCl provenant d'après (9) de HClO correspond à (10 — *b*) centimètres cubes.

Mais *un* équivalent de cet HCl indique, comme le montre aussi l'équation (9), la présence d'une molécule de HClO ou de *deux* équiva-

lents d'oxygène de l'hypochlorite, à l'état d'acide hypochloreux libre. Par conséquent l'HClO contenu dans la prise d'essai aurait exigé, pour le titrage avec As^2O^3 $n/10$, $2(10 - b)$ centimètres cubes de liqueur titrée.

Sur une autre prise d'essai de 1 centimètre cube, faite à la même époque, on dose l'hypochlorite total au As^2O^3 $n/10$, d'après la méthode de Pennot, décrite page 194.

Les a centimètres cubes de As^2O^3 qu'on emploie pour cela correspondent à l'oxygène de l'hypochlorite total ($HClO + NaClO$). Et puisque, comme on l'a vu plus haut :

$2(10 - b)$ As^2O^3 n 10 correspondent à l'oxygène actif de HClO

donc $[a - 2(10 - b)]$ As^2O^3 n 10 proviennent de l'oxygène actif de NaClO.

On résume les résultats dans un tableau analogue au suivant :

TABLEAU 13.

Heures après l'addition d'acide	cm³ de gaz tonnant			cm³ gaz de la cellule			Pourcentages			$a - 2(10 - b)$	$2(10 - b)$
	$H^2 + O^2$	H^2	O^2	$H^2 + O^2$	H^2	O^2	Réduction	Oxydation	Rendement	= NaClO	= HClO
0											

Dans la première ligne, en face de l'heure zéro, après addition d'acide, on inscrit dans les colonnes d'analyses les chiffres obtenus quelques instants avant l'addition d'acide. Il se trouve que l'acidulation augmente le rendement en courant, l'oxygène de l'hypochlorite diminue. Après un certain intervalle de temps, dont la grandeur dépend de la concentration en courant — ou rapport de l'intensité du courant au volume de l'électrolyte — on retrouve un état stationnaire, caractérisé par une concentration constante en HClO et NaClO et par un rendement en courant constant $> 66{,}6\ \%$. Quand on en est arrivé là, on suspend les analyses et on laisse marcher l'expérience, au besoin pendant la nuit. Après avoir dépensé environ 70 ampères-heures (pour 200 centimètres cubes d'une solution saturée de KCl), on fait encore une analyse de gaz et un dosage de HClO et NaClO, puis on interrompt l'expérience. On trouve, en général, que le rendement et la concentration en HClO ont un

peu baissé, que la concentration en NaOCl s'est un peu élevée, ce qui vient de ce que, dans l'électrolyse d'une solution acide de chlorure de potassium, il s'échappe de petites quantités de chlore à l'état gazeux.

La cathode du voltamètre est alors pesée, tandis qu'on laisse reposer une nuit, sans courant, l'électrolyte. Le lendemain, on essore le chlorate de potassium déposé sur un entonnoir de Büchner, on clairce avec très peu d'eau, on enlève la plus grande partie de l'humidité entre des doubles de papier-filtre, et on laisse sécher à l'air. Le rendement en courant doit être déterminé sur le chlorate de potassium solide : 1,186 grammes Cu correspondent à 0,7618 grammes de $KClO^3$, pour un rendement en courant de 100 %.

Explication. — L'action de l'acide s'explique de la manière suivante : Une solution faiblement alcaline ou neutre d'hypochlorite est tout à fait stable à la température ordinaire, pendant des semaines. Mais si on lui ajoute un peu d'acide hypochloreux ou qu'on en produise par addition d'une petite quantité d'un acide fort, il y a formation très lente de chlorate.

$$2HOCl + NaOCl \rightleftarrows NaClO^3 + 2HCl \qquad (10)$$

L'acide chlorhydrique naissant réagit immédiatement sur l'hypochlorite, en produisant une nouvelle quantité d'acide hypochloreux.

$$2HCl + 2NaOCl \rightleftarrows 2HOCl + 2NaCl \qquad (7)$$

Dans une solution neutre de chlorures, pendant l'électrolyse, il y a sans doute aussi, au voisinage de l'anode, des couches liquides, dans lesquelles HOCl et NaOCl se trouvent en contact. Mais la chloratation purement chimique, la vitesse de la réaction entre NaOCl et HClO qui s'accomplit dans cet espace très limité, d'après l'équation (10), n'est pas aussi grande que celle de la chloratation anodique, qui résulte de l'équation (2). Par addition d'acide chlorhydrique, ce contact de NaOCl et HOCl s'étend à tout le volume de l'électrolyte. La réaction 10, malgré sa faible vitesse, transforme donc aussi en chlorate des quantités importantes de l'hypochlorite produit par le courant. Cette transformation, au contraire de la réaction anodique 2, page 20, se produit sans dégagement d'oxygène et évite la perte en oxygène actif qu'implique cette dernière.

Lorsque l'hypochlorite formé par l'électrolyse et les ions ClO′ se

partagent la chloratation chimique, il y a toujours moins de ClO′ à la disposition de la chloratation anodique ; la perte d'oxygène devient plus faible les rendements en courant plus élevés. Car, puisque la concentration en ClO′ diminue dans l'électrolyte par chloratation purement chimique, l'anode favorise de plus en plus la décharge de Cl′ en Cl^2, phénomène s'effectuant sans pertes de courant.

Comme nous l'avons vu, après avoir acidulé, on retrouve aussi de nouveau, à la fin, un état stationnaire, caractérisé par une concentration en hypochlorite constante mais plus faible que celle de la solution neutre — avec une concentration déterminée en HClO — et formation exclusive de chlorate, avec un rendement constant en courant : état dans lequel il se forme, dans l'unité de temps, autant de ClO′, qu'il s'en détruit par chloratation anodique et chimique.

Pour profiter de l'avantage de l'acidulation, on doit faire attention de n'ajouter qu'autant d'acide qu'il existe de ClO′ à côté de HClO dans l'état stationnaire, car sinon on perd trop de chlore à l'état gazeux. On ne peut pas donner d'indication générale sur l'addition exacte d'acide permise. Celle-ci dépend de la concentration en courant et doit être déterminée par l'expérience. Il serait également tout à fait mauvais d'ajouter de l'acide chlorhydrique au début de l'électrolyse. On n'obtiendrait simplement qu'un dégagement de chlore, jusqu'à ce que HCl soit détruit et ensuite les phénomènes se passeraient comme dans l'électrolyse en solution neutre.

§ *b) Chlore et Alcali* (1)

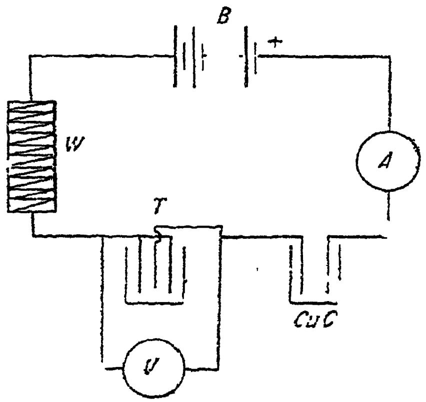
Généralités. — Pour obtenir le chlore et l'alcali libres dans l'électrolyse des chlorures alcalins, on a soin soit d'empêcher le plus possible les OH′ naissants à la cathode de diffuser vers le chlore formé à l'anode — diaphragme, et procédé à la cloche —, ou bien l'on évite la formation dans l'électrolyte d'une lessive alcaline, en utilisant une cathode en mercure et l'on décompose en dehors de la cellule l'amalgame alcalin ainsi formé — procédé au mercure.

(1) *Princ. et Appl. de l'Elect.* II, chap. X . § 4, p. 308

α) PROCÉDÉ DU DIAPHRAGME (F. **14** B, 3 c)

Expérience 50. Étude des phénomènes généraux * (1)

Schéma de montage 21.



B Source de courant 12-14 volts
A Ampèremètre 0,5 à 5 ampères
V Voltmètre 0 à 5 volts
W Rhéostat (page 36)
T Cellule électrolytique (fig. 50)
CuC Voltamètre à cuivre (p. 23)

La cellule électrolytique *figure 50*, se compose d'un vase d'accumu-

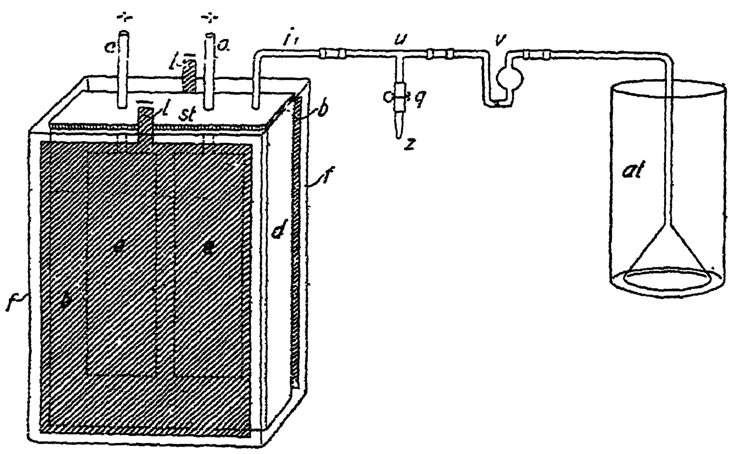


FIG. 50.

lateur *f* (24 centimètres de haut, 17 centimètres de long, 8 centimètres de large). Dans celui-ci, on place un vase poreux plat *d* (21 centimètres

(1) *Princ. et Appl. de l'Elect.* II, chap. X, § 4, p. 308-323.

de haut, 15 centimètres de long, 4,3 centimètres de large à l'intérieur) fermé par un bouchon en caoutchouc *st*. Dans les deux ouvertures, on introduit les tiges conductrices paraffinées *aa* des deux lames de charbon, fabriquées en graphite Acheson (de 17 centimètres de haut, 5 centimètres de large, 0,6 centimètre d'épaisseur chacune), servant d'anodes. Par une troisième ouverture passe le tube de verre i_1 courbé à angle droit. En dehors du vase poreux, on met, contre chacun des larges côtés, les deux cathodes en fer *b*, *b*, lames de 16 centimètres de large, 20 centimètres de haut, munies d'une patte *l*. Un joint, fait avec une solution de caoutchouc (qu'on se procurera dans un magasin de bicyclettes), complète encore la fermeture du vase poreux par le bouchon de caoutchouc.

On remplit l'espace cathodique (cellule externe), jusqu'au voisinage du bord supérieur du vase poreux, avec une solution de chlorure de sodium à 12 % (environ 2 litres), dont la concentration en ions Cl' a été, au préalable, dosée par la méthode de J. Volhard (1). Au contraire, l'espace anodique (cellule interne) est rempli, jusqu'à 1 centimètre du bouchon, d'une quantité déterminée au préalable, d'une solution saturée de sel de cuisine, dont la concentration est également connue exactement.

Le tube i_1 permet l'échappement du chlore dégagé pendant l'électrolyse. Il est relié avec le flacon d'absorption *at* du chlore, par l'intermédiaire du tube en -T *u*, et du tube en -U *v*. Celui-ci, dessiné sur la figure trop petit par rapport à la cellule, est un grand vase de pile, contenant de cinq à six litres, dans lequel on place un entonnoir renversé. L'espace qui se trouve au-dessus de l'entonnoir est rempli de coke en morceaux. On comble les vides intermédiaires avec de la chaux éteinte.

Le tube en -U *v* contient une goutte d'eau. Il est d'ordinaire posé horizontalement, de sorte que la goutte se trouve dans la boule ; pendant la durée d'une analyse de gaz seulement, on le tourne verticalement, de sorte que la goutte forme fermeture hydraulique.

On prépare :

Une burette jaugée simple de Hempel (2).

Trois burettes de Mohr, divisées en 1/10 centimètre cube.

(1) F.-P. Treadwell, *Analyse quantitative*, 2e édition française (Paris 1919), p. 658.
(2) W. Hempel, *Gas analytische Methoden 3te Auf.* (Braunschweig, 1900), 30 et 38.

Deux pipettes de Hempel (1), pour l'absorption de l'oxygène (2) et de l'acide carbonique.

Une pipette de 1 centimètre cube et les solutions suivantes :

HCl $n/10$, $AgNO^3$ $n/10$, SCyAm $n/10$.

Solution à 20 % d'iodure de potassium, solution saturée de chlorure de sodium.

Après pesée de la cathode du voltamètre à cuivre, on ferme le circuit et l'on règle l'intensité du courant à 3 ampères, que l'on maintiendra constants pendant toute la durée de l'électrolyse. De temps en temps, on détermine la teneur en Cl^2, O^2 et CO^2 du gaz s'échappant de la cellule. A la fin, la burette de Hempel est remplie de solution de chlorure de sodium (qui dissout très peu de chlore), et installée au moyen de supports et de pinces, de manière que sa partie graduée vienne se placer près de l'extrémité effilée *z*, munie d'un caoutchouc et d'une pince de Mohr.

Quand on doit faire une analyse de gaz, on ouvre un instant la pince de Mohr *q*, après avoir mis le tube en-U *v* en position verticale, et l'on fait glisser immédiatement l'extrémité du caoutchouc de la burette graduée sur le bout du tube *z*. On ouvre complètement la pince *q*, on prend, avec la main droite, le tube de niveau non gradué et l'on ouvre avec la gauche la pince de Mohr de la burette graduée. Le chlore pénètre alors dans le tube gradué, pour une position convenable du tube de niveau, et l'on fait attention de ne faire descendre que lentement le tube de niveau, pour que la goutte d'eau reste le plus possible à une même place du tube en U ; parce qu'on est alors plus sûr que pendant l'analyse, la pression du gaz dans la cellule n'a pas essentiellement varié et qu'il n'est pas rentré d'air de *at* dans la burette. Quand on a recueilli suffisamment de gaz, environ 100 centimètres cubes, on ferme *q* et la pince de Mohr de la burette, on la détache de *z*, et on lit le volume du gaz ramené à la pression atmosphérique. Ensuite, on fait glisser une pince de Mohr sur le caoutchouc qui relie le tube de niveau et le tube gradué de la burette de Hempel, on introduit dans le bout de caoutchouc, avec précaution — pour qu'il ne reste pas d'air dans le tube — l'extrémité effilée d'une pipette de 2 centimètres cubes, remplie avec une

(1) Voir note (2) p. 209.

(2) A cause de la faible quantité d'oxygène à absorber, on emploie une pipette dont l'espace d'absorption a la forme d'un tube à essai et contient une spirale de cuivre.

solution d'iodure de potassium, et l'on ouvre avec *prudence* la pince de Mohr qui s'y trouve, pour que la solution d'iodure de potassium coule et absorbe le chlore gazeux en précipitant de l'iode. Naturellement, on ne doit pas introduire de traces d'air. Après avoir un peu agité, on ouvre d'abord un peu, puis complètement la pince du caoutchouc de liaison et on lit le volume restant d'acide carbonique et d'oxygène à la pression atmosphérique. On obtient ainsi la teneur en chlore du gaz. — En introduisant le résidu gazeux dans une pipette à absorption à gaz carbonique, on détermine, en outre, la teneur en CO^2 ; le reste est amené dans la pipette à oxygène, qui fournit le titre en O^2. Ce qui reste est de l'azote (provenant éventuellement de l'air qui y existe).

Immédiatement après chaque analyse de gaz, on détermine l'alcalinité du catholyte dans un centimètre cube. On prolonge l'électrolyse jusqu'à ce que celui-ci soit approximativement normal en alcali libre, ce qui demande environ vingt-quatre heures.

Après arrêt du courant, on enlève aussitôt le vase poreux du bac de verre, on mesure le volume du liquide qu'il contient et l'on fait barboter pendant vingt minutes un courant d'air, à travers l'anolyte, pour enlever le chlore. Ensuite, on y détermine les concentrations de l'hypochlorite et de l'oxygène total (la différence = chlorate) et celle du chlorure encore existant.

Dans le catholyte, on dose la quantité totale d'alcali formée et on la compare avec le cuivre précipité dans le voltamètre, pour déterminer le rendement en courant. On compare aussi la teneur en chlorure du catholyte, avant et après l'électrolyse, ce qui montre que la diminution en molécules de chlorures est plus petite que l'augmentation en molécules d'hydroxyde; les ions Cl' s'en vont moins vite de l'espace cathodique, que les ions OH' qui y naissent. D'autre part, on compare les quantités d'oxygène actif apparues dans l'espace anodique avec celles qui ont disparu en OH' dans l'espace cathodique ; et la diminution de chlorure dans l'espace anodique, avec la quantité de chlore dégagée, que l'on trouve quand on égale les rendements en courant en chlore à ceux en alcali.

Expérience 51. Relation entre le rendement instantané et les concentrations de Cl' et OH' au temps t

Schéma de montage 21, page 208.

B Source de courant 12-14 volts
A Ampèremètre de 0 à 5 ampères
W Rhéostat (v. page 36)
V Voltmètre de 0 à 5 volts
CuC Voltamètre à cuivre (page 23)
T Cellule électrolytique, *figure* 51

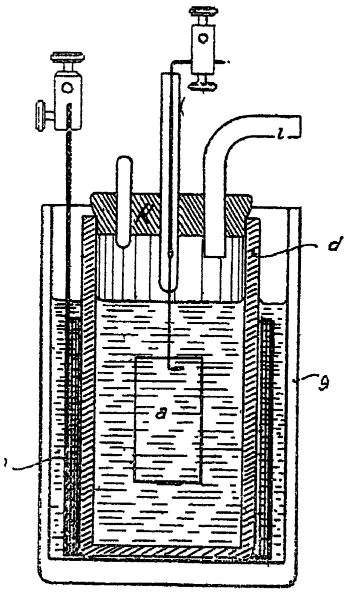


Fig. 51.

Dans un vase de pile *g* ($15^{cm},5$ de haut, $9^{cm},5$ de diamètre), *figure 51*, on place un vase poreux *d* ($13^{cm},5$ de haut, $6^{cm},5$ de diamètre), fermé par un bouchon de caoutchouc *k* ($1^{cm},7$ d'épaisseur), à trois trous. Dans l'une des ouvertures, on enfonce l'anode *a*, une lame de platine brillant (5 centimètres de haut, $2^{cm},5$ de large), fixée par soudure à un fil de platine, lui-même soudé à un tube de verre; dans l'autre, un tube de verre *i*, courbé à angle droit. A l'extérieur du vase poreux, on place la cathode *b*, lame de fer cylindrique ($0^{mm},5$ d'épaisseur, $9^{cm},2$ de haut, 24 centimètres de large), munie d'une patte (2 centimètres de large).

La partie du vase poreux qui ne plonge pas dans le liquide est enveloppée jusqu'au bouchon par un ruban de Chatterton, pour empêcher toute infiltration de chlore.

Le tube *i* est relié *directement* à une colonne d'absorption du chlore, comme dans la *figure 50 (at)* (p. 208).

On prépare :

Trois burettes graduées, divisées en 1/10 de centimètre cube.

Une pipette de 1 centimètre cube et les solutions suivantes :

HCl *n*/10, $AgNO^3$ *n*/10, SCyAm *n*/10.

Le vase poreux et l'espace qui se trouve entre lui et le vase de pile sont remplis respectivement de 275 centimètres cubes et 350 centimètres cubes d'une solution à 20 % de chlorure de potassium. Le volume de

la solution se trouvant à l'extérieur du poreux doit être connu. — Après avoir pesé et introduit la cathode du voltamètre à cuivre, on fait passer le courant et l'on maintient son intensité à 2 ampères. On prépare tout de façon que l'expérience puisse être commencée le matin.

Au bout de deux heures, on interrompt le courant et l'on détermine aussi vite que possible l'augmentation de poids de la cathode du voltamètre à cuivre. Après avoir agité le catholyte, on en prélève 1 centimètre cube qu'on fait couler dans un bécher rempli de 50 centimètres cube d'eau et, après avoir refermé le circuit, on titre dans la prise d'essai KOH et les Cl′, d'après la méthode de Volhardt (1).

Toujours au bout de deux heures, on répète ces opérations, en tout environ quatre fois et l'on rassemble les résultats trouvés dans un tableau analogue au tableau 14.

TABLEAU 14

Intervalle de temps de l'expérience	Gr. de KOH formées	Gr. de Cu dans le voltamètre	Rendement moyen en courant dans l'intervalle	Equivalent gr. dans 100 cm³		$R=100\left(1-\frac{n'}{1+a}\frac{c_1}{c_2}\right)$
				c_1	c_2	
0 à 2 heures.						
2 à 4 heures.						
Etc...						

La quantité en grammes d'alcali formé se calcule d'après le nombre de centimètres cubes a de HCl $n/10$, qui ont été employés pour le titrage de de 1 centimètre cube des b centimètres cubes du catholyte par $b \times a \times$ 0,0056.

1,186 grammes de cuivre équivalent à 2,094 grammes de KOH. D'après cela, on calcule le rendement en courant.

Explication. — Comme l'expérience le montre, le rendement en courant en alcali diminue avec la durée de l'électrolyse. Ce fait est motivé par les phénomènes qui se passent dans cette sorte d'électrolyse et qui peuvent être décrits brièvement de la manière suivante :

Ici aussi, le chlore est déchargé à l'anode, l'hydrogène et la potasse

(1) Treadwell, *Analyse quantitative*, 2e édition française (Paris, 1919), page 658.

formés à la cathode. Mais le diaphragme d'argile empêche le chlore et l'alcali de diffuser l'un vers l'autre et de réagir ensemble ; ils sont ainsi maintenus séparés. On pourrait par conséquent supposer que KCl se laisse décomposer totalement de cette manière en KOH et Cl^2 et sans doute avec un rendement théorique en courant. Cependant cela ne se produit pas à cause de la migration des ions. — Le courant ne peut aller de l'une à l'autre électrode sans que, simultanément les cations se meuvent vers la cathode, les anions vers l'anode. C'est pourquoi le diaphragme doit être aussi poreux, donc dans le cas idéal qu'il arrête sans doute la diffusion, mais au contraire n'oppose qu'une résistance aussi faible que possible au parcours des ions. Comme on peut faire abstraction des ions de l'eau à cause de sa dissociation extraordinairement faible, les ions potassium peuvent seuls exister comme cations, parce qu'il ne s'en produit pas d'autres par ce procédé. C'est pourquoi aussi le courant positif est transporté exclusivement par eux de l'anode à la cathode. Les anions se comportent autrement. Au début de l'électrolyse, il n'existe que des ions chlore, qui transportent le courant négatif de la cathode à l'anode. Mais, sous l'influence du courant, il se produit, dans l'espace cathodique de la potasse qui fournit des ions OH' avec une concentration évidemment d'autant plus grande que l'électrolyse dure depuis plus longtemps. Quand il existe dans une solution deux ions différents de même signe, le courant les utilise tous *deux* pour passer, mais dans le rapport de leurs concentrations et de leurs vitesses de transport. Comme les ions OH' possèdent une vitesse de transport beaucoup plus grande que les ions Cl', ils sont déjà attirés pour le transport du courant, quand leur concentration est encore faible vis-à-vis de celle des ions Cl', mais naturellement en quantité toujours plus grande, au fur et à mesure que leur concentration croît. En conséquence, les ions OH', que forme le courant à la cathode, émigrent au travers du diaphragme dans l'espace anodique, où ils réagissent avec le chlore anodique et provoquent la naissance de sels de l'acide chlorique et d'oxygène. A cause de cela, le rendement en courant, aussi bien en alcali qu'en chlore, tombe au-dessous de la valeur théorique, qui ne serait atteinte que si l'on pouvait empêcher le transport des ions OH' par le courant.

On peut calculer le rendement R qui existe à chaque stade de l'électrolyse, à partir des concentrations c_1 en chlorure, c_2 en hydrate mesurées chaque fois dans le catholyte.

Il s'élève à :

$$R = \left(1 - \frac{n'}{1 + a\frac{c_1}{c_2}}\right) 100.$$

où n' est le nombre de transport de l'ion $OH' = 0{,}74$ à 18° (pour KOH)

$$a = \frac{\Lambda \infty \, KCl}{\Lambda \infty \, KOH} = 0{,}554 \text{ à } 18^\circ$$

Les valeurs trouvées par titrage et désignées par c_1 et c_2 dans le tableau 14, servent à calculer les rendements d'après cette équation et sont portées dans le tableau. On n'obtient ainsi des valeurs exactes, que si l'électrolyse est à la température de 18°. Dans les autres cas, les valeurs calculées sont un peu trop faibles. Les valeurs du rendement ainsi calculées restent toujours inférieures aux valeurs moyennes trouvées expérimentalement, puisqu'elles se rapportent à la fin de l'intervalle de temps au commencement duquel le rendement est plus élevé.

Le rendement en courant tombe, comme nous l'enseignent l'expérience et le calcul, au-dessous d'une valeur admissible pour l'économie du procédé, alors que c_1/c_2 est encore très grand. C'est pourquoi on ne peut songer à produire une lessive caustique exempte de chlorure par le procédé du diaphragme. Ou plutôt, on devra interrompre l'électrolyse quand le catholyte contient à côté de beaucoup de chlorure, relativement peu d'hydroxyde. Le premier sera récupéré par évaporation, afin d'obtenir simultanément une lessive concentrée ou de l'hydroxyde solide.

β. Le procédé a la cloche (1)

(F. **14** B, 3 d.)

Montage et appareillage électrique comme dans le procédé du diaphragme, expérience 50 (page 208). Seulement ici on emploiera un ampèremètre de 0 à 1 ampère ; de plus, on remplacera la cellule à diaphragme par celle qui est dessinée *figure 52*.

La cloche *g* est la partie supérieure d'un flacon de Woolf à trois tubulures, qu'on a sectionné (diamètre 9 centimètres, hauteur calculée de la section jusqu'à l'extrémité supérieure du tube, environ 9 centimètres). Par la tubulure médiane *1*, on fait passer le conducteur de l'anode *a*, en graphite-Acheson. Cette anode est fabriquée de la manière suivante :

---

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.*, II, chap. X, § 4, p. 323-331.

On découpe dans une plaque de graphite de $0^{cm},5$ d'épaisseur, à la scie et à la meule, un disque circulaire de diamètre ($7^{cm},5$) un peu plus faible

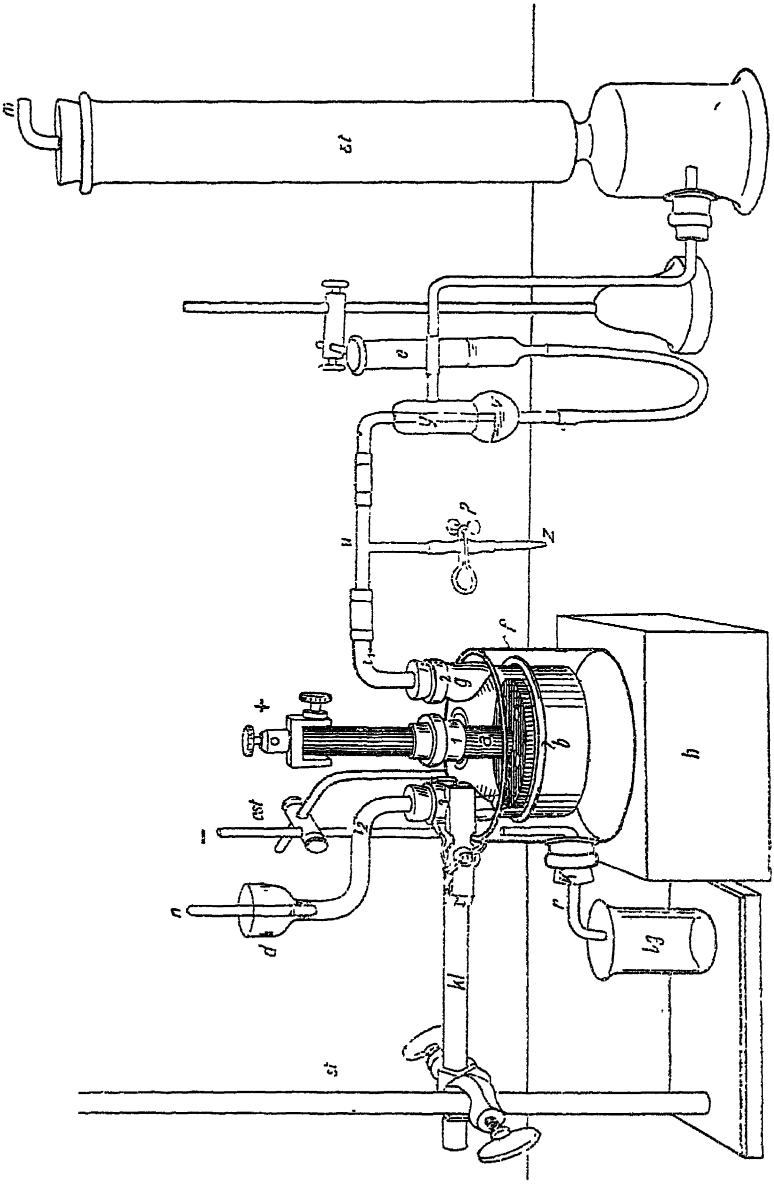


Fig. 52.

que celui de la cloche et sur un tour l'on fore au milieu un filet de vis. On visse dans celle-ci un crayon de graphite, dont le bout a été convena-

blement fileté, et dont l'épaisseur ne doit pas dépasser 12 millimètres, pour qu'il puisse être commodément introduit dans la tubulure médiane. Autour de l'ouverture centrale, on fait encore, dans le disque, un grand nombre de trous de $0^{cm},5$ de diamètre. A l'endroit, au-dessus duquel vient se placer le tube de remplissage i_2, elle reste massive, parce qu'autrement la solution s'écoulant atteindrait trop vite le bas. Le fixage du crayon conducteur dans la tubulure s'obtient à l'aide d'un bouchon de caoutchouc ou d'un morceau de tube de caoutchouc glissé par dessus. L'extrémité qui dépasse est cuivrée galvaniquement sur une petite longueur, afin d'avoir un bon contact avec la borne à vis. Il est bon de rendre le crayon de charbon étanche, par immersion dans de la paraffine fondue, car autrement le chlore filtre facilement à l'extérieur, à travers les pores du charbon. La plaque de charbon est placée approximativement aux deux tiers de la hauteur de la cloche (tubulure non comprise) à partir du bord inférieur de la cloche (dans la *figure 52*, le charbon est dessiné un peu trop bas).

Chacune des deux tubulures latérales *2* et *3*, est fermée par un bouchon de caoutchouc à un trou. Dans l'un on enfonce un tube de verre courbé à angle droit i_1, assez long, que l'on coupe au-dessous du plan inférieur du bouchon et dans l'autre on introduit le tube i_2, muni extérieurement d'un entonnoir *d*, et assez long pour descendre presque jusqu'au charbon ; on étire une pointe d'un demi-centimètre de long et on la courbe à angle droit. L'entonnoir peut être fermé au moyen d'un bout d'agitateur *n* recouvert d'un morceau de caoutchouc ou d'un bouchon de caoutchouc. Le flacon coupé en deux est ensuite suspendu comme une sorte de cloche, au-dessus d'une conserve *f* en verre épais (hauteur $8^{cm},5$), au moyen d'une pince *kl*, fixée au support *st*, qui serre le crayon, le graphite ou une tubulure. On utilise de préférence la partie inférieure d'un flacon coupé en deux, avec une tubulure près du fond, dans laquelle on introduit un bouchon *k* avec tube de trop-plein *r*. On prend ensuite un fort fil de fer (3 millimètres de diamètre) et on le courbe en une coque circulaire de diamètre tel (10 centimètres) qu'il puisse être glissé sur la cloche. On dresse ce cerceau sur une surface plane et on courbe le bout de fil restant normalement vers le haut. Le cerceau *b* est alors suspendu entre la cloche et la conserve, de manière qu'il entoure extérieurement la cloche à peu près à la même hauteur que le charbon. L'extrémité perpendiculaire doit sortir suffisamment (13 centimètres) à

l'extérieur de la conserve, pour qu'on puisse le fixer commodément à un support d'électrolyse *est*, servant à amener le courant.

Expérience 52

La conserve est remplie d'une solution saturée à 15° de NaCl, en quantité suffisante (environ 600 centimètres cubes), pour que le niveau dans la cloche soit un peu au-dessus du disque de charbon. On note le volume que cela exige. Le tube du trop-plein *r* est placé, par une rotation convenable, autour de son axe, de telle sorte que rien ne puisse s'écouler. Il doit, ce qui n'est pas le cas dans la *figure 50*, être courbé à l'intérieur, à angle droit vers la cloche et là être aminci à l'orifice, par rodage ou étirage. L'extrémité de i_2 se trouvant dans la cloche, doit baigner dans le liquide. On place le vase *e* assez bas pour que l'eau dans *e* ne ferme pas le tube *y*.

On bouche l'entonnoir *d* et l'on ferme le circuit, après avoir pesé et installé la cathode du voltamètre à cuivre. On maintient une intensité constante de 1 ampère.

Le chlore dégagé à l'anode de charbon se fraye son chemin à travers *u* et *y*, vers la tour d'absorption *at* (1), qui est remplie, au-dessus du rétrécissêment, de morceaux de coke et de chaux éteinte. Il se forme, sur la cathode en fer, de la soude et de l'hydrogène, qui s'échappent, dans l'air à l'extérieur de la cloche. L'agitation produite par le dégagement d'hydrogène ne s'étend pas à l'intérieur de la cloche.

Au bout d'un certain temps, on prélève extérieurement, à la hauteur du fil de fer, 1 centimètre cube de liquide et on y titre l'alcali avec HCl $n/10$. Lorsque la concentration de la soude est devenue $2n$, on coupe le courant et l'on repèse la cathode du voltamètre. Il faut pour cela environ vingt à vingt-quatre heures. On organise alors le début de l'expérience, de façon que l'on puisse faire des analyses pendant quelques heures avant la fin.

On ouvre ensuite l'entonnoir *d*, et l'on aspire par *m*, au moyen d'une trompe à eau, un *lent* courant d'air, à travers la cloche, pour chasser le chlore. Quand on y est arrivé, on retire le bloc de bois *h* de dessous le vase *f*, on fait descendre celui-ci, on verse son contenu dans une fiole

---

(1) Celle-ci a une autre forme que dans la *figure 50*. C'est une éprouvette à gaz, dans laquelle le gaz entre par en-dessous. On la remplit comme auparavant, de chaux éteinte et de coke. Naturellement on peut aussi employer la colonne d'absorption de la *figure 50*.

jaugée et l'on étend exactement à un litre. On prélève une partie aliquote de la solution que l'on titre avec du HCl n /10 et l'on détermine ainsi la quantité totale d'alcali formé. A l'aide de cette analyse et du cuivre déposé, on calcule le rendement en courant (1,186 grammes Cu, correspondent, d'après la théorie 1,494 grammes NaOH).

Quelque temps après le début de l'expérience, il se forme sous l'anode, à quelque distance de celle-ci, une surface de séparation horizontale, qui se déplace vers l'anode (v. l'explication, page 221). On n'omettra pas d'y faire attention.

Nous avons établi, par notre expérience, que l'on peut préparer avec l'appareil une lessive de soude $2n$, avec un rendement en courant a %. Si nous avions continué beaucoup plus longtemps de la même manière, le rendement serait alors tombé plus bas, parce que l'anode aurait alors atteint la surface limite, mentionnée plus haut des deux couches liquides; ce qui aurait occasionné des pertes en alcali, comme on le verra avec plus de détails dans l'explication.

Nous remédierons, dans l'expérience suivante, à cette pénétration de la couche-limite, en faisant couler par l'entonnoir une solution fraîche de NaCl, en même temps que nous laisserons une quantité correspondante de la lessive de soude formée, se déverser par le tube du trop-plein. La vitesse de pénétration de la couche-limite dépend de la concentration de la lessive de soude, à l'extérieur de la cloche. Si nous avons laissé l'électrolyse continuer sans addition de NaCl, jusqu'à ce que la lessive soit devenue $2n$, la couche-limite conservera la position qu'elle possède à ce moment, lorsque l'écoulement de NaCl est réglé de telle façon qu'il sorte toujours par le tube du trop-plein une solution de NaOH $2n$. Nous y arriverons en mesurant le volume écoulé, dans un temps déterminé, de manière que l'alcali contenu dans ce volume de la solution de NaCl, puisse être transformé par le courant en une lessive de soude $2n$. — Supposons que ce soit le cas, nous travaillons avec une intensité de courant de i ampères, celui-ci peut former théoriquement, en une heure, 1,494 i grammes de NaOH.; et pour un rendement en courant de a %, $\frac{1,494}{100}\, i . a$ grammes. Pour fabriquer une solution $2n$ avec cette quantité de NaOH, nous employons un volume de liquide de

$$\frac{1.000 . 1,494\, i . a}{80.100} = \frac{1,494\, i . a}{8} \text{ centimètres cubes}$$

On fait donc d'abord l'électrolyse sans addition de solution fraîche, comme dans l'expérience précédente, jusqu'à ce que la lessive $2n$ soit formée, et à partir de ce moment on laisse couler, par heure, une quantité de solution de NaCl, telle que, comme on doit s'y attendre, on recueille continuellement, au sortir du tube *r*, une lessive $2n$ avec un rendement en courant de *a* %. Nous verrons, dans l'expérience suivante, comme on y arrive.

Expérience 53

Il faut tout d'abord préparer un récipient d'environ 500 centimètres cubes, permettant de laisser écouler la provision de solution de chlorure de sodium à la vitesse désirée. Pour cela, on se sert d'un appareil à gouttes, comme celui qui est dessiné dans la *figure 55* et décrit page 237. Il est installé par tâtonnements, pour qu'en une heure il laisse écouler

$$\frac{1{,}494\, a . i}{8}$$

centimètres cubes. Pour y arriver, on compte le nombre de gouttes qui tombent alors dans un temps donné, afin que plus tard, pendant l'expérience, on puisse contrôler si l'appareil fonctionne bien.

L'appareil d'électrolyse est installé exactement comme dans l'expérience *52*, l'entonnoir *d* est fermé et l'on électrolyse avec 1 ampère, *sans* intercaler le voltamètre à cuivre, jusqu'à ce que la lessive de soude soit devenue deux fois normale, ce dont on se rend compte, de temps en temps, par des titrages. Pendant ce temps, on fait, et surtout vers la fin, à des intervalles de temps déterminés, des analyses de gaz de la manière décrite dans l'expérience *50* (p. 210). Pendant la prise de gaz par *z*, on relève *e* assez haut, pour que l'eau dans *v* ferme le tube *y*. — Quand la double normalité est obtenue, on met en série le voltamètre à cuivre avec sa cathode pesée, on règle l'intensité du courant à 1 ampère, on fait tourner le tube du trop-plein *r*, de façon que le catholyte puisse se déverser de lui-même, on ouvre l'entonnoir *d* et on installe au-dessus de lui l'appareil à gouttes en activité. Le bécher *bg* reçoit la lessive qui s'écoule. On l'échange de temps en temps avec une petite éprouvette graduée, pour contrôler simultanément la vitesse d'écoulement et par conséquent, aussi celle d'afflux et de plus pour se renseigner *chaque fois* sur la normalité de la lessive. Pendant cette période d'écoulement aussi, on n'omettra pas de prélever, à des instants convenables, et d'analyser

des prises d'essai du gaz anodique, surtout après la mise en train de l'écoulement.

Au bout d'un temps convenable, environ vingt-quatre heures, on arrête l'écoulement et le courant. On a versé les portions séparées de la lessive écoulée dans une fiole jaugée d'un litre, on a étendu à 1 litre, avec de l'eau, pour déterminer la normalité moyenne. Le titrage d'une partie aliquote donne la quantité totale de soude formée pendant la période d'écoulement, la cathode repesée du voltamètre, la quantité de courant qui fut nécessaire pour cela et ces deux nombres le rendement en courant.

Explication. — L'hydroxyde naissant à la cathode de fer est mélangé à l'extérieur de la cloche, avec la solution de chlorure, par l'hydrogène qui s'élève. Les ions OH′, qui y prennent naissance, se partagent avec les ions Cl′ le transport du courant, dans une mesure croissante, au fur et à mesure que leur concentration augmente, et pénètrent de plus en plus dans le compartiment anodique. Ils arriveraient, de cette manière, finalement jusqu'à l'anode, et alors il se passerait des phénomènes analogues à ceux de l'électrolyse sans diaphragme, s'ils n'en étaient continuellement repoussé par l'écoulement de la solution fraîche de NaCl du flacon de provision. On règle la vitesse d'écoulement de telle sorte qu'elle soit égale à la vitesse de migration des ions OH′, et l'on peut ainsi maintenir la section plane que ceux-ci ont réussi à atteindre à une place déterminée. Cette section représente une zone où la solution est rigoureusement neutre, tandis qu'elle est alcaline au-dessus, et acide au-dessous. Ici les particules de cendres du charbon qui sont précipitées de la solution anodique acide par l'alcali rendent la couche-limite beaucoup plus facilement visible.

Pour que les bulles d'hydrogène qui montent ne gènent pas l'observation de cette couche, nous avons placé la cathode de fer à la hauteur de l'électrode de charbon. S'il s'agit de rendre le procédé économique, on glissera évidemment l'anneau de fer le plus près possible du bord inférieur de la cloche, afin de diminuer la résistance et la différence de potentiel qu'elle nécessite pour être surmontée.

Le chlore naissant à l'anode, qui se dissout partiellement dans la solution de chlorure, et les petites quantités d'acide chlorhydrique naissant sous l'influence du charbon anodique, diffusent dans la cloche à la rencontre les ions OH′ et réagissent avec ceux-ci en formant des sels

de l'acide chlorique et NaCl. Une partie de l'alcali formé est perdue à cause de cela, de sorte qu'aussi avec ce procédé, le rendement en chlore et en alcali reste toujours plus ou moins inférieur au rendement théorique. Nous travaillons ici avec une solution concentrée de chlorure, parce que la solubilité du chlore y est plus faible qu'en solution diluée ; avec du chlorure de *sodium*, parce que celui-ci ne cristallise pas aussi facilement par refroidissement que le sel de potassium.

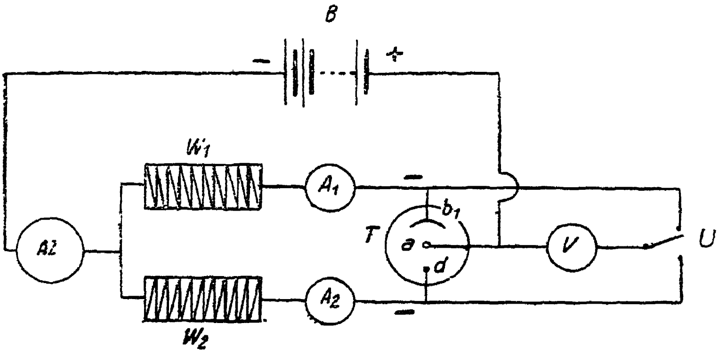
Comme avec le procédé du diaphragme, le procédé à la cloche ne permet de produire que des lessives contenant des chlorures, parce que la pénétration des ions OH′ à l'anode se fait déjà à un stade où le rapport Cl′ : OH′ est encore considérable. La comparaison des expériences 50 et 52 montre cependant, qu'avec la cloche, des lessives plus concentrées peuvent être obtenues avec un meilleur rendement en courant.

γ Le procédé au mercure [1]

(F. **14** B, 3e.)

Expérience 54

Schéma de montage 22



B Source de courant 12 à 14 volts.
A_1 et A_2 Ampèremètres de 0,5 à 5 amp.
W_1 et W_2 Rhéostats à curseur (page 36).
V Voltmètre 2 à 10 volts.
U Commutateur (page 13).
A.Z Voltamètre à cuivre ou compteur (pages 23 et 29).
T Cellule d'électrolyse (*fig. 53*).

Un disque de bois *m*, de 2^{cm},5 d'épaisseur, *figure 53* et 20 centimètres

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.* II, chap. X, p. 345 362.

environ de diamètre, est muni d'un pivot central en laiton *c* (4cm,5 de long, 1cm,8 de diamètre), qui tourne à frottement très doux, dans une chape de laiton enfoncée dans un bloc de bois dur *n* (7cm,5 d'épaisseur, 20 centimètres de diamètre). La périphérie du disque porte une gorge pour recevoir une courroie de transmission.

Le récipient en verre épais *g*, un cristallisoir (8cm,5 de haut, 14 centimètres de diamètre), est posé concentriquement sur le disque. Celui-ci est recouvert d'une couche de mercure de 1cm,3 de haut, Hg (environ 2.700 grammes), et maintenu en place à l'aide de quelques pointes *x* vissées dans le disque de bois et quelques rondelles de bouchon, qu'on glisse entre elles et le verre. *f* est un cylindre de verre (12 centimètres de haut, 5 centimètres de diamètre), ouvert dans le bas et fermé à la partie supérieure par un bouchon en caoutchouc *k*. Dans *k* on enfonce un tube de remplissage *v* imperméable aux gaz, un tube de dégagement i_1 et le conducteur d'une anode de charbon *a*. Cette anode consiste en un disque circulaire de graphite-Acheson (4 centimètres de diamètre,

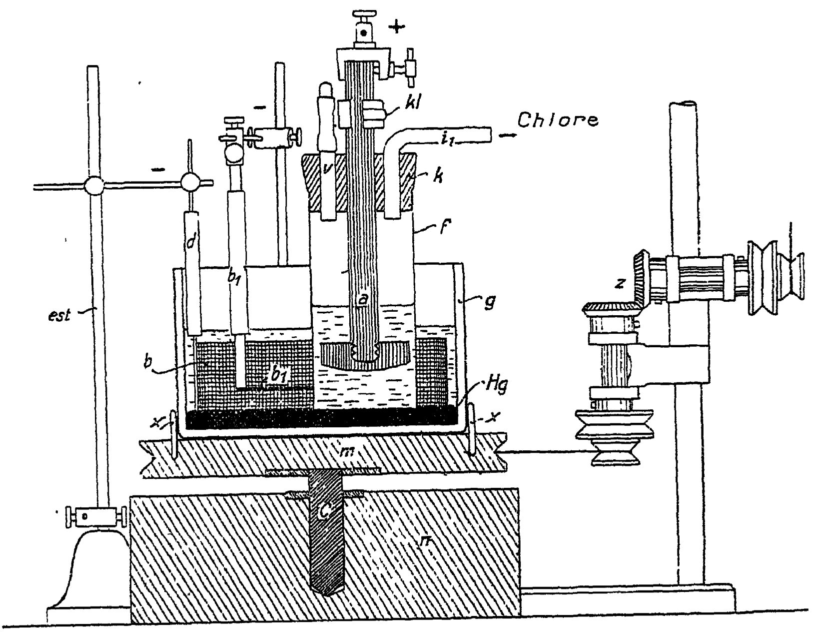


Fig. 53.

2 centimètres d'épaisseur), un peu bombé par dessous. Le crayon de graphite du conducteur (1cm,5 de diamètre) y est fixé au moyen d'une

vis. i_1 est directement relié à une colonne d'absorption de chlore *(at* de la *figure 52*, page 216).

Le cylindre *f* est suspendu dans le récipient *g*, par le crayon de charbon dépassant du bouchon *k*, au moyen d'une pince *kl* et d'un support, de telle sorte que son bord inférieur s'approche le plus possible, 1 à 2 millimètres, du fond du cristallisoir, mais ne le touche pas. Le cylindre est donc suspendu *excentriquement*, par rapport à la poulie *m* et complètement indépendant de celle-ci. L'extrémité inférieure du charbon doit être à 1 ou 2 centimètres de la surface du mercure. Un cylindre *b* plus bas de toile de fil de fer (4 centimètres de haut, 13 centimètres de diamètre), dont le bord inférieur plonge un peu dans le mercure, est placé autour du cylindre *f*. Il est maintenu au moyen du support *est* par un fil de fer fort, cimenté dans un tube de verre *d*. Afin que la poulie puisse tourner sans être gênée avec le cristallisoir *g*, le panier de fil de fer ne doit pas heurter le fond de *g*.

On remplit le cylindre *f* de 120 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure de sodium et l'on ferme le tube de remplissage *v*. On recouvre l'espace extérieur avec 500 centimètres cubes d'eau distillée. Le panier cylindrique *b* doit plonger complètement dans l'eau, autrement il se formerait beaucoup d'hydrate ferreux. L'électrode b_1, une lame de fer en forme de faucille, munie d'un conducteur de fer cimenté dans un tube de verre n'est d'abord pas utilisée.

Après avoir mis un disque en rotation lente, à l'aide d'un moteur, on installe la cathode pesée du voltamètre (où on lit l'index du compteur). Puis on règle le courant A_2 à 2 ampères sur A_2 (v. *schéma du montage 22*, p. 222), et l'on maintient continuellement cette intensité. Il règne alors sur le mercure une densité de courant D_c d'environ 0,1 ampère centimètre carré. Le courant positif entre par le charbon, le négatif par le panier de toile métallique. Le courant dérivé W_1 A_1 (v. *schéma du montage)* est donc coupé. La transmission du mouvement du moteur à la poulie se fait par le train d'engrenage *z*, qui, pour épargner la place dans la *figure 53*, est dessiné à moitié trop près de l'appareil.

On prépare tout pour qu'on puisse suivre l'expérience pendant cinq à six heures. A la fin de chaque heure, on prélève 1 centimètre cube de la solution extérieure et on la titre avec HCl *n*/10.

En tenant compte de l'intensité du courant, du temps et du volume de la solution externe, on calcule le rendement en courant en alcali

dans l'intervalle de deux prises d'essai et l'on rassemble les résultats dans un tableau analogue au tableau 15.

TABLEAU 15

Prise d'essai heures après le début de l'électrolyse	Cm^3 HCl n 10 employés pour 1 cm^3 de solution extérieure	NaOH formée		Rendement en courant % dans l'intervalle de temps
		Dans le temps	Gr	
1		0 à 1 heure		
2		1 à 2 heures		
Etc.		Etc.		

Au bout de cinq à six heures, on coupe le courant, on titre 1 centimètre cube, on pèse la cathode du voltamètre et l'on détermine le rendement moyen pendant l'expérience entière. On laisse continuer la rotation du disque aussi longtemps que possible, on arrête celle-ci et on laisse reposer une nuit. Le lendemain on retitre 1 centimètre cube de la solution externe, on en calcule la quantité totale de l'alcali formé et, à l'aide du poids de la cathode du voltamètre, on détermine encore une fois le rendement en courant. On trouvera, après la période de repos, une valeur plus élevée.

Explication. — Avec le dispositif expérimental utilisé, le chlore s'échappe à l'anode de charbon, tandis que le sodium métallique se dépose sur le mercure, à l'intérieur du cylindre et se transforme en amalgame de sodium. Cet amalgame, sous l'influence de la rotation du disque, parvient dans la partie extérieure. Le sodium qu'il contient ne se décompose avec l'eau ou avec la solution de NaCl que très lentement, d'après l'équation

$$2Na + H^2O = 2NaOH + H^2 \quad (1)$$

plus rapidement, au contraire, si l'on plonge un morceau de fer en partie dans l'amalgame, en partie dans l'eau. Supposons que la décomposition reste complète en l'absence de fer, ce n'est qu'à l'extérieur du cylindre, là où se trouve le panier de toile métallique, que se forme la lessive de soude, à l'intérieur du cylindre aucun ion OH′ n'apparaît. Si maintenant, de plus, cette décomposition se produisait grâce au fer, avec une vitesse infiniment grande, on devrait trouver ici la quantité théoriquement

possible de NaOH, donc un rendement en courant de 100 %. Mais cela n'arrive point. Car la destruction de l'amalgame ne se produit pas infiniment vite à l'extérieur, de sorte qu'une portion du sodium précipité dans ces circonstances par le courant, reste dissous dans le mercure et réagit d'après l'équation $Cl^2 + 2Na = 2NaCl$, avec le chlore dissous dans le liquide du cylindre. Le rendement peut aussi éprouver une diminution par réduction du chlore, d'après : $Cl^2 - 2F = 2Cl'$ et, par conséquent, il se dépose moins de sodium ; perte que l'on peut éviter lorsqu'on envoie pendant l'électrolyse un courant d'air à travers la solution de NaCl. Enfin, l'action de l'amalgame sur l'électrolyte du cylindre, avec formation de NaOH, même en l'absence de fer, n'est jamais totalement évitée, surtout quand la concentration du sodium atteint une valeur élevée.

Quoique l'électrolyse soit arrêtée, la décomposition de l'amalgame progresse à l'extérieur du cylindre, et l'on trouvera, par conséquent, après un certain temps, un titre plus élevé en alcali que peu après l'arrêt de l'électrolyse.

On peut maintenant accélérer le passage du sodium de l'amalgame dans l'espace extérieur, si l'on n'amène pas le courant négatif par le mercure, mais par une cathode de fer, qui plonge dans le liquide, à l'extérieur du cylindre, mais pas dans le mercure. Celui-ci sert alors de conducteur intermédiaire, c'est-à-dire qu'il est cathode dans le cylindre et reçoit ici le sodium, tandis qu'à l'extérieur, il sert d'anode et libère son sodium à l'état d'ion $Na^{\cdot}$ pendant que l'hydrogène se dégage à l'électrode de fer et que les OH' demeurent. Mais puisqu'à présent le courant total n'est pas utilisé pour la précipitation du sodium, et, comme il a été mentionné, sert en partie à réduire le chlore, le sodium de l'amalgame ne suffira pas alors pour envoyer à l'extérieur la totalité du courant à l'état d'ion $Na^{\cdot}$ dans la solution et le reste y entrera sous forme d'ion $Hg^{\cdot}$, c'est-à-dire que le mercure sera oxydé. C'est pourquoi on procède ainsi : on amène une partie du courant négatif directement par le mercure et l'autre par l'électrode b_1 en faucille, comme dans le schéma de montage. Ceci se fera dans l'expérience suivante.

Expérience 55

L'appareil entier est installé exactement, comme dans l'expérience 54 et rempli à nouveau, mais à présent l'électrode de fer b_1, en forme de

faucille, plonge aussi dans l'eau se trouvant à l'extérieur, sans toucher le mercure. Ensuite, on met le disque en mouvement, on fait passer le courant, dont on amène l'intensité à 2 ampères. Pendant une heure, on ne fait entrer la totalité du courant que par *d* et l'on titre l'alcali formé à la fin de celle-ci. Puis, on partage l'intensité totale de 2 ampères du courant à maintenir, de sorte que 10 % sont introduits par b_1 et 90 % par *d* et l'on retitre après deux heures. Ensuite on augmente le courant dérivé à 25 % et de nouveau, après deux heures, à 50 %, en titrant chaque fois avant une augmentation. On rassemble les résultats dans un tableau analogue au tableau 16, dans lequel on déduit les quantités de courant écoulées dans chacun des intervalles de temps de l'intensité et du temps, ou si l'on a employé un compteur d'ampères-heures, de ses indications.

TABLEAU 16

Prise d'essai heures après le commencement	Cm³ HCl n/10 employés pour 1 cm³	NaOH formée						% de courant par b_1
		Intervalle de temps	gr	Rendement en courant	Intervalle de temps	gr	Rendement en courant	
		0 à 1 h.			0 à 1 h.			0
		1 à 3 h.			0 à 3 h.			10
		etc.			etc.			etc.

On trouvera, qu'en mettant en service un courant dérivé et augmentant son intensité, le rendement croît, ce qui était à prévoir d'après les considérations exposées plus haut. On ne doit pas envoyer plus de 90 % par b_1, sans quoi le mercure est facilement oxydé.

Il peut arriver, si l'on fait croître le courant dérivé par petits sauts et à de courts intervalles, que le rendement dans l'intervalle de temps d'une augmentation à la suivante, dépasse 100 %, si celui-ci était très petit dans l'intervalle de temps précédent, parce que, dans ce cas, il existe un excès de sodium dans le mercure.

Si l'on ne se propose pas de faire de l'expérience un essai de durée, pour lequel on devrait évidemment renouveler de temps en temps le chlorure dans le cylindre, on l'arrête après sept heures, on pèse la cathode du voltamètre et détermine le rendement total. L'appareil reste de nouveau monté jusqu'au lendemain, où on titre encore une fois

1 centimètre cube, pour se rendre compte que cette fois, par ce montage, on ne trouve qu'une augmentation de l'alcali négligeable, par rapport à celle de l'expérience 54. On ne négligera pas d'observer les indications du voltmètre (*Schéma de montage 22, page 222*), dont une borne est continuellement reliée à l'anode de charbon, pendant que l'autre peut être, au moyen du commutateur U, mise en circuit sur b_1 ou *d*.

Vis-à-vis des procédés du diaphragme et de la cloche, le procédé au mercure a l'avantage de permettre de fabriquer une lessive de soude *exempte de chlorure.*

2e problème. Perchlorate de potasse du chlorate de potasse [1]

(F. 15, 2 d.)

Schéma de montage 21, page 208.

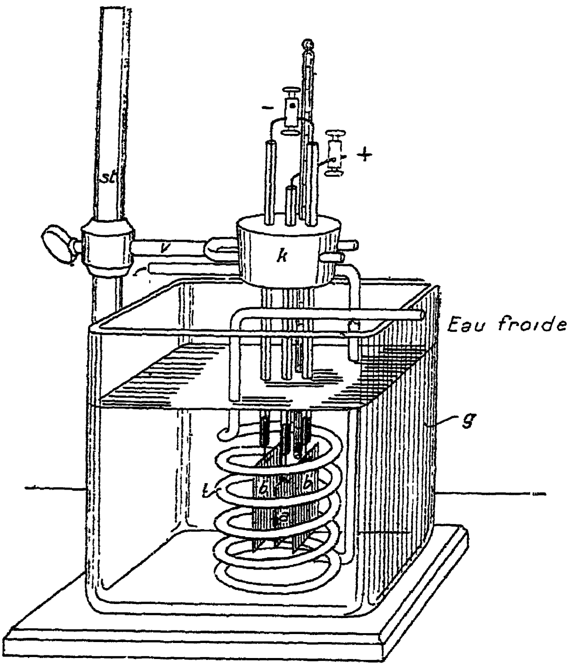


Fig. 54.

B Source de courant. Batterie de l'Institut, 12 à 14 volts.

A Ampèremètre 1 à 5 ampères.

V Voltmètre 2 à 10 volts.

W Rhéostat (page 36).

CuC Voltamètre à cuivre ou compteur d'ampères-heures (pages 23 ou 29).

T Bac d'électrolyse (*figure 54*).

Au milieu d'un vase d'accumulateur *g* (15 centimètres de haut, 10 centimètres de large, 15 centimètres de long) ou d'un bécher cylindrique d'environ 2 litres de capacité, on met une spirale *i* de 6 centimètres de diamètre intérieur, fabriquée avec un tube de verre de 0,7 centimètre de diamètre. Les extrémités courbées normalement à l'axe de la spirale,

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.* II, chap. IX, p. 306-308.

doivent dépasser d'une bonne longueur, environ 5 centimètres, la paroi du bac d'électrolyse, afin que les tubes de caoutchouc qui servent à l'arrivée et à la sortie de l'eau froide, ne soient pas atteints et corrodés par l'oxygène ozonisé dégagé électrolytiquement. Les électrodes sont suspendues dans la spirale de refroidissement, l'anode *a*, lame de platine *brillant* exempte d'iridium (3 centimètres de large, $4^{cm},5$ de long), soudée à un fil de platine, lui-même soudé à un tube de verre, disposée entre deux cathodes *b b*, qu'on a choisi un peu plus grandes (6 centimètres de long, $3^{cm},7$ de large) — pour diminuer la chaleur Joule produite par le passage du courant.

Les tubes de verre des électrodes sont enfoncés à côté d'un thermomètre dans un gros bouchon de liège *k*, de sorte que les lames se font vis-à-vis, dans des plans parallèles distants de $1^{cm},5$. Le bouchon, muni des électrodes, est maintenu en place par deux tiges d'agitateur, glissées dans deux trous forés dans le bouchon normalement aux conducteurs, qui sont soutenus par le bord du vase d'électrolyse. Dans le dessin, le bouchon est maintenu par une fourchette *v* d'entonnoir à filtration, qui est fixée à un support *st*.

Électrolyte : 1.300 centimètres cubes d'une solution saturée de $KClO^3$ (contenant environ 62 grammes par litre), à la température de l'eau de refroidissement.

Expérience 56.

Après avoir mis en marche la circulation d'eau du réfrigérant, le courant est fermé sans mettre en série la cathode du voltamètre (ou sans lire la colonne du compteur) et réglé à 5 ampères. Il règne alors à l'anode une densité D_A de 0,19 ampère /centimètre carré. La température ne doit pas dépasser 20° autant que possible. Au début, on ne remarque rien d'autre à l'anode qu'un faible dégagement d'oxygène et une forte odeur d'ozone. Mais après un plus long espace de temps, quand la solution est saturée, une pluie de fins cristaux de $KClO^4$ tombe au fond de la cellule. On essaye de déterminer le plus exactement possible le commencement de ce phénomène et on interrompt le courant à ce moment. La cathode du voltamètre est alors pesée et après l'avoir installée (ou lu le compteur), on poursuit l'électrolyse avec la même intensité de courant. Comme 1,7 gramme de $KClO^4$ se dissout à 20° dans 100 grammes d'eau, et que nous avons 1.300 centimètres cubes d'électrolyte, la saturation et

le commencement de la cristallisation n'apparaîtront que lorsque 22 gr. environ de $KClO^4$ se sont formés, ce qui exige environ une heure et demie avec 5 ampères.

L'expérience ayant duré quatre ou cinq heures après l'interruption, est de nouveau arrêtée, la cathode du voltamètre est pesée (lire le compteur) et le perchlorate précipité essoré, lavé avec un peu d'eau froide, séché et pesé. — Le perchlorate prend naissance d'après l'équation brute

$$KClO^3 + 2OH' + 2\mathfrak{F} = KClO^4 + H^2O$$

1 molécule de $KClO^4$ emploie donc à sa formation $2 \times 26{,}86$ ampères-heures, d'où 1 ampère-heure correspond à 1,186 grammes de Cu = 2 gr. 57 $KClO^4$.

On en déduit le rendement en courant.

Le perchlorate ainsi pesé contient quelques pour cent de $KClO^3$. Pour déterminer cette quantité, on pèse une prise d'essai dans une capsule de porcelaine et on l'évapore plusieurs fois avec de l'HCl concentré jusqu'à poids constant. $KClO^4$ reste ici inattaqué, tandis que $KClO^3$ réagit d'après l'équation

$$KClO^3 + 6HCl = KCl + 3Cl^2 + 3H^2O$$

De la perte de poids, on peut calculer, d'après cette équation, la teneur en $KClO^3$ et titrer éventuellement le $KClO^4$ effectivement formé pour déterminer le rendement.

Si l'on veut préparer du perchlorate tout à fait pur, on électrolyse une solution de chlorate de *soude* à 50 % avec un dispositif expérimental analogue, mais un volume d'électrolyte beaucoup plus faible assez longtemps pour qu'une prise de l'électrolyte chauffée avec de l'acide chlorhydrique ne dégage plus de chlore, et on évapore à sec.

Explication. — La formation électrolytique de perchlorate se fait probablement par décharge anodique des ions $ClO^{3\prime}$ d'après les équations suivantes :

$$2ClO^{3\prime} + H^2O + 2\mathfrak{F} = HClO^4 + HClO^2 + O$$
$$HClO^2 + O = HClO^3$$

Ces réactions ont besoin, pour se produire, d'un haut potentiel anodique, qui n'est atteint, conformément à l'expérience, que sur du

platine brillant avec une densité de courant élevée et à basse température. Une température élevée et avant tout le platinage de l'anode, ainsi que des petites quantités d'alcali libre, font tomber le rendement à une valeur tout à fait petite. C'est pourquoi on devra aussi s'assurer que l'électrolyte n'est pas alcalin pour un motif quelconque. Il ne doit aussi contenir aucune substance, qui déjà en quantités tout à fait faibles, provoque, pendant l'électrolyse, une diminution du potentiel impliquant une précipitation (par exemple, MnO^2 en présence de traces de sel de manganèse). Une petite quantité de chlorure n'est pas gênante pour la formation de perchlorate. Une grande quantité de celui-ci ferait seulement que, d'abord, une partie plus considérable du courant serait nécessaire pour la formation d'hypochlorite et de chlorate et que le commencement de la cristallisation serait différée.

Le perchlorate n'est absolument pas réduit en chlorate par le courant, mais seulement, sur une cathode de fer (v. page 203 rem.) : c'est pourquoi on pourra ici, dans l'emploi de cathodes de platine ou de nickel, se passer de tout moyen de protection pour la réduction.

3e problème. Acide persulfurique

Expérience 57. Fabrication du persulfate d'ammoniaque avec diaphragme *

(F. **15**, 2b.) (1)

Schéma de montage 24, page 243

B Source de courant, 12-14 volts.	W Rhéostat (page 36).
A Ampèremètre 0 5 à 5 ampères.	CuC Voltamètre à cuivre (page 23).
V Voltmètre 2 à 10 volts.	T Cellule d'électrolyse.

La cellule d'électrolyse T est ici un vase de pile d'environ 500 centimètres cubes de capacité. Dans celui-ci on place un vase poreux de même hauteur et de 130 à 150 centimètres cubes. Dans l'espace restant entre la cellule et la paroi de verre du bécher, on installe facilement un tube de plomb enroulé en spirale cylindrique. Ce tube sert à la fois de cathode et de réfrigérant, dans lequel circule continuellement un courant d'eau pendant l'expérience. Les deux extrémités dépassent d'une bonne longueur sur le bécher et sont courbées normalement à la paroi du vase

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.*, II, chap. VIII, pages 202-210.

de pile. Un fil de cuivre est soudé à une extrémité pour conduire le courant.

Comme anode, on se sert d'un fil (de platine exempt d'iridium), qui, pour plonger suffisamment dans le liquide, est au besoin enroulé en une spirale à spires lâches. Son aire, baignée par l'électrolyte, doit être assez grande, pour qu'il y ait sur l'électrode une densité de courant de 5 ampères /centimètres carrés environ. La longueur du fil qui est nécessaire pour cela se calcule facilement au moyen de son épaisseur et du poids spécifique du platine. Le fil doit être recuit avant l'expérience. Nous choisirons une intensité de courant de 2,5 ampères. Il est bon de ne pas prendre un fil trop épais, mais d'environ $0^{cm},05$ de diamètre, parce qu'alors les phénomènes d'appauvrissement à l'anode sont beaucoup moins importants avec ce fil plus long, qui entre plus profondément et provoque une agitation par l'oxygène dégagé. Il n'est pas mauvais aussi, à ce point de vue, de souder à un tube de verre la longueur calculée du fil, parce qu'on peut alors l'enfoncer jusqu'au fond de la cellule. On peut, en ce cas, remplir le tube de verre avec du mercure et lorsqu'on l'a choisi suffisamment long, le fixer plus commodément, par exemple, l'enfoncer dans un bouchon qui est supporté par un bout de carton d'amiante, recouvrant le poreux. Dans le poreux qui sert de compartiment anodique, on place un thermomètre.

Anolyte : 100 centimètres d'une solution saturée (à la température du courant d'eau) de sulfate d'ammonium exempt de fer. 100 grammes d'eau à 10° dissolvent 76 gr. 3 de $(NH^4)^2SO^4$.

Catholyte : acide sulfurique à 500 grammes H^2SO^4 par litre.

Après avoir mis en marche le refroidissement, le circuit est d'abord fermé sans voltamètre et l'intensité du courant maintenu continuellement à 2,5 ampères. La température de l'électrolyte doit être aussi basse que possible et en tous cas ne pas dépasser 20°. A l'anode on observe un faible dégagement d'oxygène et une odeur d'ozone. Après un temps plus long (environ quatre à six heures), le persulfate d'ammonium se dépose dans le poreux. On coupe alors le courant et l'on filtre le contenu du poreux en rassemblant les cristaux adhérents aux parois avec du coton de verre. On étend alors la masse cristalline retenue par celui-ci sur une assiette poreuse et quand les eaux-mères ont été absorbées, on les met alors dans un dessiccateur. Ces cristaux ne servent pas dans la détermination suivante du rendement.

On ressature le filtrat de sulfate d'ammonium et on le remet dans le poreux. Après avoir replacé celui-ci dans le vase de pile, la cathode pesée est introduite dans le voltamètre qu'on met en série dans le circuit et l'on fait passer de nouveau un courant de 2,5 ampères. On regarde de temps en temps, avec un papier de tournesol, si le catholyte est encore fortement acide. Si ce n'était pas le cas, il faudrait le remplacer par une solution fraîche. Lorsqu'il y a un bon dépôt de cristaux dans le compartiment anodique, ce qui arrivera après trois ou quatre heures, on coupe le courant, la cathode du voltamètre est pesée, le persulfate d'ammoniaque précipité est isolé de la même manière et cette fois pesé.

D'après l'équation de formation

$$2SO^{4''} + 2\mathfrak{F} = S^2O^{8''}$$

$2\mathfrak{F}$ = 63,6 gr. Cu = 2 × 26,86 ampères-heures peuvent produire, au maximum, une molécule = 228 grammes de $(NH^4)^2S^2O^8$. Ces données permettent de calculer le rendement en courant.

On peut, après une nouvelle saturation des eaux-mères avec du sulfate d'ammoniaque, poursuivre de nouveau l'électrolyse jusqu'à cristallisation, et déterminer le rendement de la même manière pendant ce troisième stade. On emploie les eaux-mères séparées des cristaux restant finalement à fabriquer du persulfate de potasse, pour cela on les additionne avec précaution d'une solution modérément concentrée de carbonate de potasse et l'on filtre le $K^2S^2O^8$ très peu soluble, qui se précipite ici. — Le persulfate d'ammoniaque ainsi obtenu contient quelques pour cent de sulfate. Pour déterminer le titre exact en persulfate, on en dissout une quantité pesée, environ 0,5 gr. dans 25 centimètres cubes de NaOH normale, on ajoute 2 grammes de KI et l'on chauffe trois minutes à l'ébullition. On refroidit sous un courant d'eau, on acidule avec de l'acide sulfurique et l'on titre à l'hyposulfite l'iode mis en liberté, qui est équivalent à l'oxygène libéré d'après l'équation

$$H^2S^2O^8 + H^2O = 2H^2SO^4 + O$$

1 centimètre cube d'hyposulfite $n/10$ = 0,0114 grammes $(NH^4)^2S^2O^8$
Pour obtenir la plus grande partie du persulfate à l'état pur, la totalité des produits impurs est recristallisée dans le moins d'eau possible, en faisant attention que la température de l'eau utilisée pour la solution ne dépasse pas, autant que possible, 40°-50°, et l'on refroidit ensuite dans

la glace. Par chauffage de sa solution aqueuse, le persulfate se décompose en dégageant de l'oxygène, mais à la température indiquée la vitesse de décomposition est si faible, qu'on peut chauffer jusque là sans crainte pour faire la recristallisation.

Explication. — On admet, en général, que la formation de persulfate se produit par décharge des ions $HSO^{4\prime}$, d'après l'équation

$$2HSO^{4\prime} + 2\mathfrak{F} = H^2S^2O^8$$

Mais on peut aussi imaginer que l'oxygène prend d'abord naissance d'après

$$2OH' + 2H^{\cdot} + 2\mathfrak{F} = 2H^{\cdot} + O + H^2O$$

et réagit d'après l'équation

$$4NH^{4\cdot} + 2SO^{4\prime\prime} + O + H^2O = S^2O^{8\prime\prime} + 2OH' + 4NH^{4\cdot}$$

ce qui, en somme, conduit à exprimer la réaction par l'équation suivante :

$$4NH^{4\cdot} + 2SO^{4\prime\prime} + 2\mathfrak{F} = S^2O^{8\prime\prime} + 4NH^{4\cdot}$$

Cette équation montre que ce phénomène anodique ayant lieu *exclusivement* et les compartiments anodiques et cathodiques étant séparés par un diaphragme, l'anolyte, primitivement neutre, reste neutre. Des $4\ NH^{4\cdot}$ qu'elle contient, deux sont fixés par $S^2O^{8\prime\prime}$, des deux autres, une partie émigre dans le compartiment cathodique et le reste est fixé par les $SO^{4\prime\prime}$ immigrants. Mais, en réalité, on trouve un dégagement secondaire d'oxygène gazeux, d'après la réaction

$$4H^{\cdot} + 4OH' + 4\mathfrak{F} = 4H' + O^2 + 2H^2O$$

A cause de cela et aussi parce que la diffusion de l'acide sulfurique de l'espace cathodique à travers le diaphragme se fait toujours, la solution anodique devient acide. En solution acide, l'acide persulfurique subit alors une hydrolyse

$$H^2S^2O^8 + H^2O = H^2SO^4 + H^2SO^5$$

qui provoque la naissance d'acide de *Caro*. En outre, celui-ci peut aussi former de l'eau oxygénée

$$H^2S^2O^5 + H^2O = H^2SO^4 + H^2O^2$$

Quoique ces réactions ne soient sensibles que pour une acidité plus forte, il est bon de neutraliser le liquide du poreux avec NH^3, après

avoir séparé le persulfate cristallisé si l'électrolyse n'est pas continuée immédiatement. Mais il importe de ne pas ajouter trop d'ammoniaque. parce que lorsque l'électrolyte devient ammoniacal, NH^3 s'oxyde en $NO^{3'}$ et N^2.

Le persulfate subit facilement à la cathode la réduction en sulfate. Mais comme nous travaillons avec un diaphragme, il n'y en a que des quantités relativement petites, qui peuvent arriver à la cathode, en diffusant à travers le poreux. C'est pourquoi le dégagement d'hydrogène a lieu ici presqu'exclusivement d'après

$$2H^{\cdot} + SO^{4''} - 2\mathfrak{F} = H^2 + SO^{4''}$$

L'équation montre que les ions $H^{\cdot}$ disparaissent. Les $SO^{4''}$ qui restent émigrent en partie, le reste est fixé par les ions $NH^{4\cdot}$. Cela conduit à une diminution progressive de la concentration de H^2SO^4, mais qui n'est pas comparable à l'augmentation de celle de $(NH^4)^2SO^4$. Dans une expérience de longue durée, on évite l'augmentation de résistance du bain qui en résulte, et l'échauffement préjudiciable qui en dépend, en renouvelant le liquide cathodique à l'instant convenable. Si on ne le fait pas, il peut arriver que la solution cathodique devienne alcaline. Car lorsque l'acide sulfurique libre a disparu et qu'il n'existe plus que du sulfate d'ammonium, la réaction suivante se produit :

$$2NH^{4\cdot} + SO^{4''} + 2H^2O - 2\mathfrak{F} = H^2 + 2NH^{4\cdot} + SO^{4''} + 2OH'$$

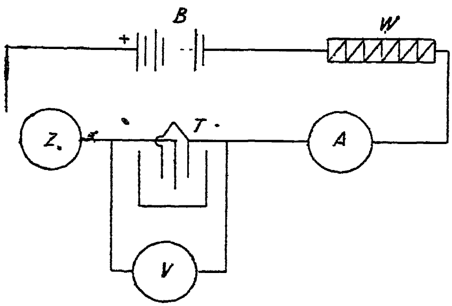
On ne doit pas évidemment le laisser apparaître.

$S^2O^{8''}$ redonne lentement de l'oxygène, en reformant $SO^{4''}$, — surtout sous l'action de la chaleur, — comme il a été mentionné plus haut. $S^2O^{8''}$ contient donc de l'oxygène d'énergie libre plus élevée que l'oxygène gazeux, sous la pression atmosphérique, et exige donc une forte énergie pour sa formation, à partir de $SO^{4''}$. Afin que l'oxygène apparaisse à une anode avec une énergie libre assez élevée, pour former $S^2O^{8''}$, on doit produire sur l'électrode un très fort potentiel anodique. Les conditions qui permettent de l'obtenir, ont déjà été indiquées pour le perchlorate (voir p. 230). On doit encore ajouter ici que beaucoup d'impuretés de l'électrolyte, exercent une influence sur cette oxydation. Ainsi la présence des sels de fer est défavorable, celle des Cl' et F' agit avantageusement pour le rendement.

Expérience 58. Fabrication de persulfate d'ammonium sans diaphragme

Généralités. — La méthode décrite dans l'expérience 57 ne permet pas de fabriquer d'une manière continue de grandes quantités de persulfate d'ammoniaque. Le mieux, en ce cas, est de travailler d'après le procédé sans diaphragme de *Müller et Friedberger*. Comme ici le persulfate a la faculté d'arriver à la cathode, on aura soin, par une addition de chromate de potassium à l'électrolyte, d'empêcher le plus possible sa réduction (voir p. 203). De plus, par électrolyse sans diaphragme d'une solution neutre de $(NH^4)^2SO^4$, il se forme de l'ammoniaque libre (explication p. 238), qui doit être continuellement neutralisée avec de l'acide sulfurique, puisque, comme il a été mentionné plus haut, AmOH serait autrement oxydée à l'anode en N^2 et $NO^{3'}$, et que par là, d'abord, une portion plus considérable du courant serait perdue pour la formation du persulfate et ensuite l'ammoniaque coûteuse serait détruite.

Schéma de montage 23



B Source de courant 12-14 volts.
Z Compteur d'ampères-heures (page 29).
A Ampèremètre 0-10 ampères.
V Voltmètre 0 à 5 volts.
W Rhéostat (page 36).
T Cellule électrolytique.

Expérience. — Le bac d'électrolyse T est le même que celui qui fut utilisé pour la fabrication du perchlorate (*fig. 54* p. 228). Seulement on se sert comme anode d'une lame de platine de 50 centimètres carrés, et comme cathodes de deux électrodes en croix de fenêtre (voir p. 191), en fil de platine d'un demi-millimètre d'épaisseur, correspondant à la périphérie de l'anode et placées des deux côtés de celle-ci. L'électrolyte se compose de deux litres d'une solution saturée à froid de sulfate d'ammonium pur + 20 grammes K^2CrO^4. Dans un coin du bac, on installe un agitateur en verre (p. 45), pour distribuer l'acide coulant goutte à goutte.

Avant de commencer l'électrolyse, on détermine, au moyen de sul-

fate ferreux, dans une partie aliquote de la solution, la quantité de permanganate (1) nécessaire pour réduire le chromate. L'appareil de la *figure 55* sert à faire couler goutte à goutte l'acide sulfurique, pendant l'expérience. Le tube vertical g, dont l'extrémité inférieure v a été étirée, est soudé au tube r courbé, à angle droit d'un entonnoir à brome à robinet de verre H. Dans ce tube, on enfonce un agitateur en verre S, muni d'une longue pointe étirée, qu'on maintient à la hauteur désirée, au moyen d'un bout de tube de caoutchouc D. La boule B de l'entonnoir à brome est remplie d'acide sulfurique concentré, et fermée en haut par un bouchon k, traversé par le tube de verre i, pour ne laisser écouler l'acide que sous une pression déterminée. L'appareil est réglé à une vitesse d'écoulement déterminée, en faisant glisser la tige de verre S. Enfin, on admettra un rendement en courant en persulfate de 75 % et l'on calculera d'après l'équation

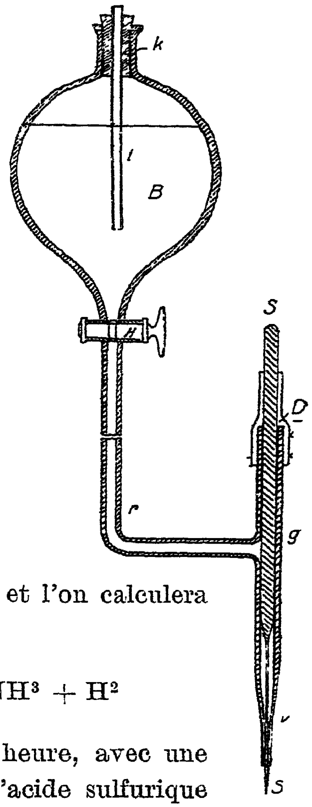


FIG. 55.

$$2(NH^4)^2SO^4 + 2F = (NH^4)^2S^2O^8 + 2NH^3 + H^2$$

la quantité d'NH^3 qui se forme en une heure, avec une intensité de 10 ampères et combien il faut d'acide sulfurique concentré pour la neutraliser. Puis l'on déterminera, par une série d'expériences, la position de S qui permet l'écoulement de cette quantité en une heure.

Quand ceci est fait, on met en marche le refroidissement et l'agitateur, on fait passer le courant et l'on maintient continuellement son intensité à 10 ampères. De temps en temps, on titre une prise d'essai avec KOH $n/10$, à la touche sur papier au rouge congo, pour s'assurer que l'appareil à gouttes fonctionne bien. Si ce n'est pas le cas, on doit le rerégler convenablement. On reconnaît immédiatement une pénurie d'acide, à la cou-

(1) F.-P. Treadwell, *Analyse quantitative*, 2e édition française (Paris, 1919), p. 586, et Denigès, *Précis de Chimie Analytique*, 5e édition (Paris, 1920), p. 529.

leur jaune clair de l'électrolyte (transformation du bichromate en chromate). La température ne doit pas, autant que possible, dépasser 20°. Le courant est coupé quand les cristaux de persulfate se déposent. On titre alors une prise de l'électrolyte limpide, au sulfate ferreux et permanganate [1], en déduisant le permanganate nécessaire pour le chromate et l'on calcule combien il y a en tout de persulfate dans la solution. On ajoute alors dans l'électrolyte une quantité de sulfate d'ammonium pur équivalente au persulfate et l'on agite pendant une heure. Ensuite, on laisse reposer, on décante la plus grande partie de la solution surnageante, on jette la bouillie de cristaux sur un Büchner et on laisse sécher à l'air, après essorage entre des doubles de papier-filtre. On calcule le rendement en $(NH^4)^2S^2O^8$, à l'aide des indications du compteur d'ampères-heures.

Les eaux-mères peuvent être à nouveau employées pour une électrolyse ultérieure, ce qui permet ainsi la préparation du persulfate d'ammoniaque par un procédé continu.

Mais ici ce n'est pas ce que nous ferons. Nous préférons plutôt transformer le plus complètement possible le $(NH^4)^2S^2O^8$ se trouvant dans les eaux-mères, en $K^2S^2O^8$, difficilement soluble. A cet effet, on détermine à nouveau la teneur en $(NH^4)^2S^2O^8$ et on agite à nouveau les eaux-mères avec une quantité de K^2SO^4 pur équivalente à celle de $(NH^4)^2S^2O^8$ qu'elles contiennent. Puis on essore, on sèche et on pèse le $K^2S^2O^8$ précipité. En prenant pour base la quantité de courant utilisée pour l'électrolyse, on détermine de nouveau le rendement en courant de $K^2S^2O^8$; il donne, avec celui du persulfate d'ammonium, le rendement total en persulfates cristallisés.

Explication. — L'apparition d'ammoniaque libre dans l'électrolyse sans diaphragme du sulfate d'ammonium est due aux réactions cathodiques suivantes :

$$\begin{array}{rl} & 2NH^{4\cdot} \quad\quad\quad\quad - 2\mathfrak{F} = 2NH^4 \\ & 2NH^4 + 2H^2O \quad\quad\quad = 2NH^4OH + H^2 \\ \hline \text{Au total} & 2NH^{4\cdot} + 2H^2O - 2\mathfrak{F} = 2NH^4OH + H^2 \end{array}$$

tandis que la formation de persulfate à l'anode est, comme nous l'avons vu (p. 234), un phénomène qui ne produit pas d'acide libre, de sorte que la réaction totale se résume dans l'équation suivante :

$$2(NH^4)^2SO^4 \pm 2\mathfrak{F} = (NH^4)^2S^2O^8 + 2NH^3 + H^2$$

(1) F.-P. Treadwell, *Analyse quantitative*, 2e édition française (Paris, 1919), p. 579.

On doit éviter un grand excès d'acide sulfurique, pour la neutralisation de cette ammoniaque effectuée pendant l'électrolyse. Car il n'est possible de fabriquer le persulfate *sans* diaphragme, avec un rendement admissible, que parce que le chromate ajouté protège celui-ci de toute réduction à la cathode. Mais cette action protectrice cesse quand la solution devient plus fortement acide. Le mieux serait de maintenir l'électrolyte neutre. Mais comme ce n'est pas facile à obtenir, on préfère le maintenir faiblement acide, parce que, avec une faible acidité, pour des densités de courant élevées, la réduction reste très limitée, tandis qu'une faible alcalinité a pour conséquence une perte beaucoup plus considérable, due à ce qu'une partie du courant ne participe plus à l'oxydation du persulfate (par oxydation de l'ammoniaque).

Expérience 59. Influence de la concentration du courant sur la formation des acides persulfurique et de Caro.

Montage et bac d'électrolyse, comme dans l'expérience 57 (p. 231). Le compteur de courant peut être laissé de côté.

Anolyte et catholyte : acide sulfurique : poids spécifique 1.45 (798 grammes H^2SO^4 par litre).

Dans une première expérience, on utilise le même vase poreux, rempli de 100 centimètres cubes, que dans l'expérience 57, mais avec une anode d'aire quintuple et l'on fait passer un courant de 2.5 ampères, de manière à avoir une densité de courant $D_A = 1$ ampère centimètre carré. Toutes les heures, on prélève deux prises de 1 centimètre cube de la solution anodique. On titre dans l'une l'oxygène total au sulfate ferreux et permanganate, comme il a été indiqué (voir p. 238, remarque 1) : on emploie pour cela *a* centimètres cubes. On fait couler l'autre dans 100 centimètres cubes d'eau glacée, on ajoute un demi-gramme de KI et l'on titre l'iode précipité par l'acide de Caro à l'hyposulfite : on devra employer pour cela *b* centimètres cubes. L'expérience est continuée jusqu'à ce que *b* soit devenu approximativement constant. On rassemble les résultats dans un tableau tel que le tableau 17.

TABLEAU 17.

Heures après le début de l'expérience	a	a—b	b

On fait une deuxième expérience de la même manière, avec de l'acide sulfurique frais, de même concentration et l'on porte les résultats dans un tableau analogue. Mais on utilise ici un vase poreux qui ne peut recevoir que la moitié de l'électrolyte de l'expérience précédente. Le courant est réglé à 2,5 ampères, de sorte que l'on a de nouveau $D_A = 1$ ampère / centimètre carré et on le fait passer jusqu'à ce que b soit devenu approximativement constant.

Explication. — Dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, il y a formation primaire d'acide persulfurique. Mais la destruction hydrolytique de celui-ci, dont il était question plus haut (V. p. 234), prend ici, comme la solution est très acide, une valeur considérable. b mesure la concentration de l'acide de Caro, $a - b$ celle de l'acide persulfurique. La formation d'eau oxygénée est assez faible ici pour pouvoir être négligée.

La réaction primaire est donc la suivante :

$$2H^2SO^4 + 2OH' + 2\overline{F} = H^2S^2O^8 + 2H^2O \qquad (1)$$

L'$H^2S^2O^8$ est hydrolysé d'une façon purement chimique.

$$H^2S^2O^8 + H^2O = H^2SO^5 + H^2SO^4 \qquad (2)$$

L'acide de Caro H^2SO^5 est de nouveau réduit à l'anode en acide sulfurique, d'après

$$H^2S^2O^5 + 2OH' + 2\overline{F} = H^2SO^4 + O^2 + H^2O \qquad (3)$$

La substance, qui est d'abord formée par le courant, est de nouveau détruite par le courant, après sa transformation purement chimique en acide de Caro dans l'électrolyte. S'il s'en forme dans l'unité de temps autant qu'il s'en détruit, il n'y a plus alors aucune augmentation d'oxygène actif. Dans cet état stationnaire, les phénomènes à l'anode sont les mêmes que lorsque des ions hydroxyles quelconques déchargent de l'oxygène.

Introduisons les notations suivantes : (¹)

E	= en	1	sec.	il se forme 1	molécule	$H^2S^2O^8$	d'après	(1)
and	= ,,	1	,,	,, détruit 1	,,	H^2SO^5	,,	(3)
chim	= ,,	1	,,	,, détruit 1	,,	$H^2S^2O^8$	,,	(2) et
	,,	1	,,	,, forme 1	,,	H^2SO^5	,,	(2)

alors dans l'état stationnaire

$$E = and \text{ et } chim = and$$

$$E = and = chim \qquad (I)$$

(1) *E* pour rappeler la réaction *E*lectrolytique (1) ; *and* la réaction *anod*ique (3), *chim* l'hydrolyse purement *chim*ique (2) (N. du T.)

Supposons qu'à l'anode, la totalité du courant soit utilisée pour les deux réactions (1) et (3), il se divisera donc en deux parties, dans l'état stationnaire. S'il règne une intensité de $4\mathfrak{F}$ (4×96.494 ampères). il se détruit, dans l'état stationnaire, en 1 seconde, 1 molécule de H^2SO^5 ; s'il y a une intensité de i ampère, en une seconde $\frac{i}{4\mathfrak{F}}$ molécules H^2SO^5 seront détruites anodiquement. Mais nous désignerons ceci par *and*. Donc $and = \frac{i}{4\mathfrak{F}}$ et d'après I on a aussi

$$chim = \frac{i}{4\mathfrak{F}} \tag{II}$$

chim est d'autant plus grand que la vitesse de la réaction du phénomène exprimé par l'équation 2 et que le volume est plus grand. — Par vitesse d'une réaction chimique, nous entendons la variation de concentration des substances réagissantes avec le temps. — Pour la réaction (2), on a, pour une concentration donnée en H^2SO^4

$$\frac{dcH^2SO^5}{dt} = k.\, cH^2S^2O^8 \tag{III}$$

c'est-à-dire $k.\, c\, H^2S^2O^8$ molécules de H^2SO^5 se forment en une seconde, quand $cH^2S^2O^8$ reste constant et que la solution occupe un volume de un litre. C'est le cas pour la première condition, dans l'électrolyse, à l'état stationnaire. Mais si le volume de l'électrolyte s'élève à v litres, le nombre de molécules H^2SO^5 qui se forme en une seconde, est égal à $v.\, k.\, cH^2S^2O^8$.

chim veut dire cela. En introduisant $chim = v.\, k.\, cH^2S^2O^8$ dans (II).

$$v.\, k.\, cH^2S^2O^8 = \frac{i}{4\mathfrak{F}} \tag{IV}$$

$$cH^2S^2O^8 = \frac{i}{v}\,\frac{1}{4\mathfrak{F}k}\text{, et puisque } \frac{1}{4\mathfrak{F}k} \text{ est une constante} \tag{V}$$

$$cH^2S^2O^8 = \frac{i}{v}\, k' \tag{VI}$$

c'est-à-dire que le maximum de concentration en $H^2S^2O^8$ qu'on peut atteindre dans l'électrolyse est d'autant plus grand que la concentration en courant est plus grande ; on appelle ainsi le rapport de l'intensité du courant au volume de l'électrolyte.

Nous conduisons les deux dernières expériences jusqu'à l'état sta·

tionnaire, avec la même intensité i. Mais la première fois avec un grand volume, la deuxième fois avec un petit volume d'anolyte. C'est pourquoi nous obtenions aussi dans ce dernier cas une concentration plus élevée en acide persulfurique. Mais la concentration de l'acide de Caro est approximativement la même dans les deux cas. Ceci s'explique ainsi :

Puisque les deux réactions

$$2H^2SO^4 + 2OH' + 2\mathfrak{F} = H^2S^2O^8 + 2H^2O \qquad (1)$$

$$\text{et} \quad H^2SO^5 + 2OH' + 2\mathfrak{F} = H^2SO^4 + O^2 + H^2O \qquad (3)$$

se passent à l'anode, le courant se partagera entre les deux, pour une intensité de courant donnée, dans un rapport qui est une fonction (1) du rapport des concentrations de H^2SO^4 et H^2SO^5.

Soit $2E$ le nombre des molécules H^2SO^4 transformées d'après (1), en une seconde, *and* celui des molécules H^2SO^5 réduites d'après (3). On peut poser par conséquent

$$\frac{E}{and} = \varphi \frac{cH^2SO^4}{cH^2SO^5} \qquad \text{(VII)}$$

et comme dans l'état stationnaire $E = and$, il s'ensuit que

$$cH^2SO^5 = \varphi\, cH^2SO^4 \qquad \text{(VIII)}$$

et pour une concentration donnée en acide sulfurique, comme c'est approximativement le cas dans nos expériences

$$cH^2SO^5 = \text{constante}$$

c'est-à-dire que dans l'état stationnaire, la concentration de l'acide Caro est indépendante de la concentration du courant, contrairement à celle de l'acide persulfurique.

4e problème. Bichromate de potassium à partir du chromate de potassium *

(F. 4 3)

Principe. — Dans l'électrolyse du chromate jaune de potasse, avec un diaphragme et une électrode inattaquable, il se dégage de l'oxygène à l'anode, de l'hydrogène à la cathode ; en même temps la décomposition du chromate en bichromate et lessive alcaline se produit d'après l'équation

$$2K^2CrO^4 + H^2O = K^2Cr^2O^7 + 2KOH. \qquad (1)$$

---

(1) Qui est une simple proportion avec φ comme facteur de proportionnalité. Comp. p. 214 (N. du T.).

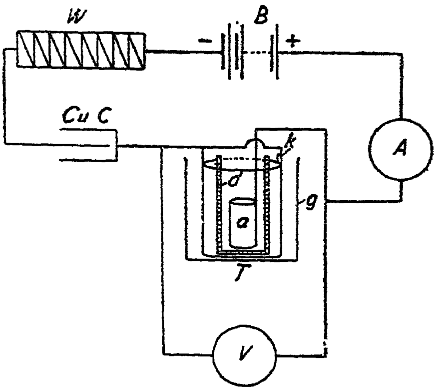
Le bichromate émigre dans le compartiment anodique et la lessive dans la cellule cathodique.

Le problème consiste à transformer le plus complètement possible une quantité donnée de chromate en bichromate et d'établir le rendement en courant de cette préparation.

Expérience 60

Schéma de montage 24

B Source de courant, 12 à 14 volts.
W Rhéostat (page 36).
CuC Voltamètre à cuivre (page 23).
A Ampèremètre 1 à 5 ampères.
V Voltmètre 0 jusqu'à 5 volts.
T Bac d'électrolyse.



T est un bécher d'environ 15 centimètres de haut et 10 centimètres de large, dans lequel on place comme cathode *k*, une lame de fer cylindrique s'adossant contre la paroi. L'anode *a*, formée d'un petit cylindre en feuille de platine, soudé à un fil conducteur, se trouve dans un poreux *d* de $12^{cm},5$ de haut et de $4^{cm},6$ de large. On remplit celui-ci d'une solution de 30 grammes de chromate jaune de potasse, dans 150 centimètres cubes d'eau, et l'espace entre le vase poreux et la paroi du bécher, de 750 centimètres cubes d'une lessive de potasse à peu près $\frac{1}{10}$ normale.— On prépare une burette graduée avec du HCl $n/10$ et du *méthyl-orange*. — On doit connaître la teneur totale en KOH de la solution cathodique au début de l'expérience puisque le problème consiste à déterminer l'augmentation de l'alcalinité, pendant l'électrolyse. Car la quantité de KOH formée est, d'après l'équation (1), égale à celle du bichromate. C'est pourquoi on en titre 5 centimètres cubes à l'HCl $n/10$.

La cathode du voltamètre est pesée et installée, on fait passer le courant et on maintient une intensité constante de 3 ampères. On ob-

serve aussitôt, que la solution anodique, primitivement jaune, se colore de plus en plus en rouge et que finalement le bichromate cristallise.

Pendant l'électrolyse, on titre de temps en temps 2 centimètres cubes du catholyte à l'HCl $n/10$ et on détermine l'augmentation totale de la potasse.

On coupe le courant et l'on repèse la cathode du voltamètre, quand 90 % de la quantité maxima de potasse qui peut prendre naissance d'après l'équation $2K^2CrO^4 \rightarrow K^2O + K^2Cr^2O^7$ et le chromate utilisé se sont formés. Presque la totalité de ce chromate est transformé en bichromate. Le surplus de la lessive qui lui correspond se trouve dans le diaphragme.

Le calcul du rendement en courant s'effectue de la manière suivante : Si le courant total qui traverse la cellule était exclusivement accaparé, par les ions $K^{\cdot}$, les ions OH' nè participeraient pas du tout au transport du courant, alors $2\mathfrak{F}$ impliqueraient l'émigration de $2K^{\cdot}$ et par conséquent la formation de 2 KOH (et 1 $K^2Cr^2O^7$). Pour 63,6 grammes de Cu déposés dans le voltamètre, il devrait se former 112 grammes de KOH (294 grammes de K^2CrO^4) et le rendement en courant serait alors 100 %. Si m grammes de Cu se sont déposés dans le voltamètre et n grammes de KOH se sont produits simultanément, le rendement en courant est

$$\frac{100 . 63,6}{112} \frac{n}{m} \%$$

Pour obtenir le bichromate de potasse cristallisé, on évapore l'anolyte. Si, au début de l'expérience, l'anolyte et le catholyte avaient le même niveau, il pourrait en résulter une erreur dans le calcul de l'augmentation de teneur en alcali, à l'aide des titrages effectués pendant l'électrolyse, car le volume de la lessive cathodique croîtrait par électro-osmose, pendant le passage du courant. On évite cette cause d'erreur en s'arrangeant avant de commencer, pour que le niveau du catholyte soit d'environ 2 centimètres plus élevé que celui de l'anolyte.

Explication. — Dans la réaction qui s'effectue dans notre expérience, il ne s'agit pas d'un phénomène d'oxydation se passant à l'anode, car le chrome possède la même valence dans le chromate et le bichromate, mais de simples phénomènes qui provoquent la migration des ions et la régularisent. — L'électrolyte est divisé par le diaphragme en trois régions *(fig. 56)*, les compartiments anodique, cathodique et le diaphragme (A, C et D). Nous appellerons la paroi du diaphragme

qui fait face à l'anode, la paroi anodique, l'autre, la paroi cathodique. Si le compartiment anodique et le diaphragme sont remplis de K^2CrO^4 et l'espace cathodique de KOH, les ions K· émigrent à travers la paroi cathodique vers la cathode, les ions OH′ vers l'anode ; et tous deux se partagent le transport du courant, proportionnellement au nombre de transport 0,74 de la lessive de potasse, dans le rapport 0,26 : 0,74. Les ions K· émigrent à travers la paroi anodique vers la cathode et les ions $CrO^{4''}$ vers l'anode et se partagent également le transport du courant si nous admettons 0,5 pour nombre de transport du chromate de potasse (1).

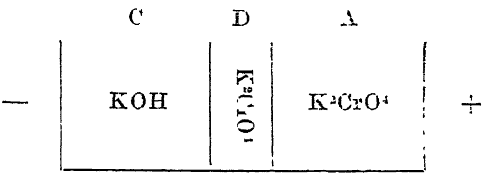


FIG. 56.

Lorsque $1\,\mathfrak{F}$ traverse l'électrolyte, il produit les modifications suivantes. (Les symboles affectés d'un signe — sont équivalents à une disparition, d'un signe + à une apparition. On suppose que les gaz dégagés aux électrodes provoquent une agitation suffisante dans les compartiments anodique et cathodique. Car, par manque d'agitation, les variations de concentrations, provoquées par l'émigration des ions, restent localisées aux électrodes).

1 Espace anodique

décharge	$-1\ CrO^{4''}$	réaction des ions déchargés
migration	$+0{,}5\ CrO^{4''}$	$CrO^4 + H^2O = H^2CrO^4 + O$
,,	$-0{,}5\ CrO^{4''}$	
,,	$-0{,}5\ K^{\cdot}$	
au total	$-0{,}5\ K^2CrO^4 + H^2CrO^4 - H^2O + O$	

$1\,\mathfrak{F}$ fournit donc un équivalent de H^2CrO^4 ou comme celui-ci réagit avec K^2CrO^4, d'après l'équation

$$K^2CrO^4 + H^2CrO^4 = K^2Cr^2O^7 + H^2O$$

un équivalent de $K^2Cr^2O^7$.

2 Région du diaphragme.

Migration paroi anodique	$-0{,}5\ CrO^{4''} + 0{,}5\ K^{\cdot}$
,, ,, cathodique	$+0{,}74\ OH' - 0{,}26\ K^{\cdot}$
Ensemble	$-0{,}5\ CrO^{4''} + 0{,}24\ K^{\cdot} + 0{,}74\ OH'$

(1) Le nombre de transport se rapporte à l'anion de l'électrolyte (N. du T.).

0,24 K· donnent 0,24 KOH avec 0,24 OH′. Les 0,5 OH′ restants donnent 0,5 KOH avec les 0,5 H· abandonnés par les 0,5 $CrO^{4''}$, qui sont partis. Au total — 0,5 K^2CrO^4 + 0,74 KOH

1 𝔉 fournit donc 0,74 équivalents de KOH.

3 Espace cathodique. [1]

décharge	— 1 K·	réaction des ions déchargés
migration	+ 0,26 K·	$K + H^2O = KOH + H$
	— 0,74 K·	
,,	— 0,74 OH′	
ensemble	— 0,74 KOH + 1KOH — H^2O + H	

1 𝔉 produit alors 0,26 équivalent de KOH.

Supposons, que la KOH qui a pris naissance dans le diaphragme diffuse exclusivement dans l'espace cathodique, pendant que le chromate qui en disparaît est toujours complété par l'espace anodique, nous trouverions pour 1 𝔉, 1 équivalent de KOH dans l'espace cathodique, 1 équivalent de $K^2Cr^2O^7$ dans l'espace anodique, donc un rendement de courant de 100 %. Si, au contraire, les 0,74 KOH formés dans le diaphragme diffusent intégralement dans le compartiment anodique, ils y détruisent autant d'équivalents de bichromate et nous n'aurons ici, pour 1 𝔉, que 0,26 KOH et 0,26 $K^2Cr^2O^7$, c'est-à-dire un rendement en courant de 26 % seulement. Mais dans la pratique, si même au début de l'expérience le diaphragme était exclusivement imprégné de la solution de chromate, l'alcali formé dans ses pores, pendant le passage du courant, diffusera aussi bien vers l'espace cathodique que vers l'espace anodique. En conséquence, les phénomènes de transport se modifient dès que l'ion OH′ s'est avancé jusque sur la paroi anodique du diaphragme et tendent de plus en plus vers ceux qui ont lieu lorsque, à l'origine la région du diaphragme est imprégnée de solution de KOH.

En ce cas *(fig. 57)*, la migration n'a lieu que pour les OH′ et K·, à travers la paroi cathodique comme anodique et 1 𝔉 produit les changements suivants :

(1) Que les ions K· soient réellement déchargés ici et réagissent ensuite avec H^2O ou que H· provienne de la dissociation de l'eau, ça n'a pas d'importance ici.

1 Compartiment anodique

décharge	$-$ 1 $CrO^{4''}$	réaction des ions déchargés
migration	$+$ 0,74 OH'	$CrO^4 + H^2O = H^2CrO^4 + O$
,,	$-$ 0,26 $K^{\cdot}$	
ensemble	$+ 0{,}74\ OH' + H^2CrO^4 - H^2O + O$	

L'équivalent de CrO^4 déchargé abandonne 1 équivalent de $K^{\cdot}$. Si nous lui retranchons les 0,26 $K^{\cdot}$ qui ont émigré, il en reste 0,74 qui se

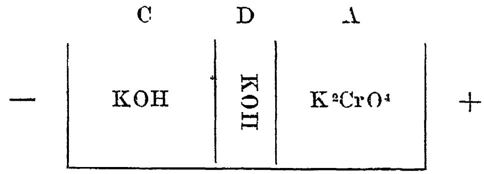


FIG. 57.

combinent à 0,74 OK', pour donner 0,74 KOH. Ceux-ci neutralisent 0,26 équivalents de H^2CrO^4 de sorte qu'il n'en reste plus que 0,26, qui se combinent avec le K^2CrO^4 de l'anolyte, d'après l'équation

$$H^2CrO^4 + K^2CrO^4 = K^2Cr^2O^7 + H^2O$$

pour donner 0,26 équivalents de $K^2Cr^2O^7$.

1 $\mathfrak{F}$ produit donc 0,26 équivalents de H^2CrO^4 ou $K^2Cr^2O^7$.

2 Région du diaphragme

migration contre l'anode	$-\ 0{,}74\ OH' + 0{,}26\ K^{\cdot}$
,, ,, la cathode	$+\ 0{,}74\ OH' - 0{,}26\ K^{\cdot}$
au total	aucune modification

3 Compartiment cathodique

décharge	$-$ 1 $K^{\cdot}$	réaction des ions déchargés
migration	$+$ 0,26 $K^{\cdot}$	$K + H^2O = KOH + H$
	$-$ 0,74 $K^{\cdot}$	
,,	$-$ 0,74 OH'	
au total	$-\ 0{,}74\ KOH + KOH - H^2O + H$	

1 $\mathfrak{F}$ produit 0,26 KOH

Dans l'électrolyse pratique, le rendement en courant est compris entre 100 et 26 %, puisqu'au début, K^2CrO^4 et KOH sont contenus dans le diaphragme. Mais il doit finir par s'approcher beaucoup de la dernière

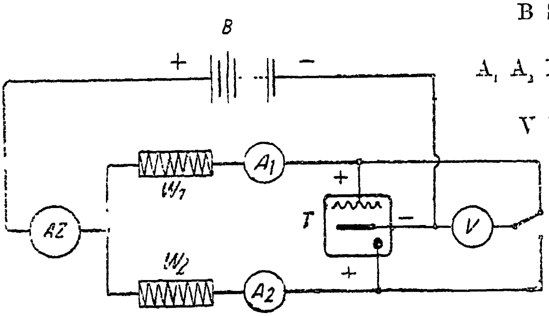
valeur, parce que pendant l'électrolyse — puisque $CrO^{4''}$ s'échappe du diaphragme et OH' y immigre — la cellule a tendance à se remplir de lessive de soude.

5e Problème. Chloroplombate d'ammonium*

Expérience 61

(F. 12, 4)

Schéma de montage 25



B Source de courant, batterie de l'Institut, 12 à 14 volts.
A_1 A_2 Deux ampèremètres de 0,5 à 5 ampères.
V Un voltmètre de 0 à 5 volts.
U Commutateur (page 13).
W_1 W_2 Deux rhéostats (page 36).
A Z Voltamètre à cuivre ou compteur (pages 23 ou 29).
T Bac d'électrolyse (fig. 58).

Au centre d'un vase d'accumulateur *g* (15 centimètres de haut, 15 centimètres de long et 10 centimètres de large), *figure 58*, on met un vase poreux *d* (15 centimètres de haut, 5cm5 de diamètre intérieur). Au fond du vase, sous le poreux, on place une lame de graphite-Acheson a_1 (12,5 × 7,5) = 94 centimètres carrés), à laquelle le courant arrive par une tige de charbon a_2 (diamètre 1cm,5), vissée dans un coin de la lame ; on glisse un tube de verre sur la partie de ce crayon plongée dans la solution. Des deux côtés du vase poreux, on suspend encore, au bord du vase d'accumulateur, deux lames de plomb (5 centimètres de large, 27 centimètres de long) bl_1, bl_2, ondulées en zig-zags. Dans le vase poreux, une lame de plomb *b* (7 centimètres de long, 3cm,5 de large), munie d'une patte, sert de cathode.

Tout l'appareil est placé dans un récipient plus grand, rempli d'eau et de glace. L'expérience est installée sous une hotte.

Anolyte : 1.200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de poids spécifique 1,18 (extérieur à la cellule).

Catholyte : 225 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, de poids spécifique 1,10 (dans le poreux).

Comme l'indique le *schéma de montage 25*, l'arrivée du courant positif se fait en deux endroits. Une dérivation va à travers le rhéostat W_2 et l'ampèremètre A_2 à l'anode de charbon, l'autre à travers le rhéostat W_1 et l'ampèremètre A_1 et l'ampèremètre W_1, aux deux anodes de plomb. (Dans le schéma, il n'y en a qu'une de dessinée.) Le voltamètre ou le compteur AZ est placé naturellement dans le circuit du courant total.

Le commutateur U permet de lire à volonté la tension aux bornes de la cathode-anode de plomb, ou cathode-anode de charbon.

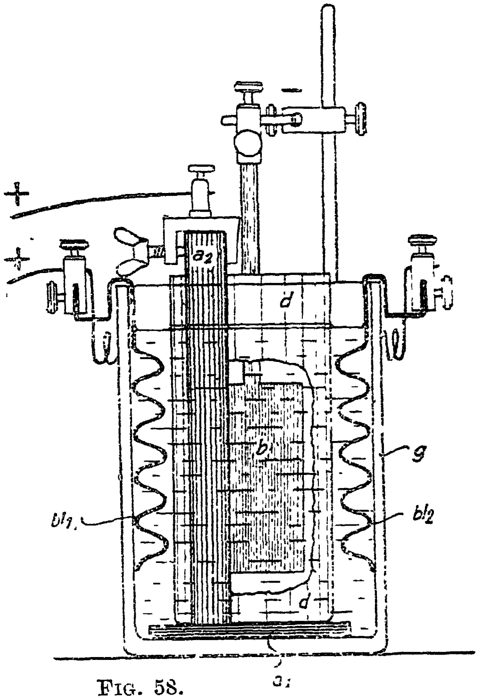


Fig. 58.

Après avoir pesé la cathode du voltamètre (ou lecture du compteur), on introduit celle-ci et on fait passer le courant. L'intensité du courant dans les deux dérivations, doit être la même, pour des raisons qui seront exposées plus tard ; on la règlera de façon qu'il règne à l'anode de plomb une densité de courant D_A = 0,005 amp /cm². On a supposé que les lames de plomb sont actives des deux côtés.

Si les lames plongent sur une longueur de 20 centimètres dans l'anolyte, l'aire utile considérée est de $5 \times 20 \times 4 = 400$ centimètres carrés et on devra prendre une intensité de courant de deux ampères.

La densité de courant à l'anode de charbon n'a pas autant d'importance. Comme notre plaque de charbon n'est utilisée que d'un côté et est recouverte sur une surface de 27 centimètres carrés par le fond du poreux, il n'y a donc que $94 - 27 = 67$ centimètres carrés d'aire active. Si l'on admet une distribution uniforme de la sortie du courant sur la surface, il y règne alors, pour une intensité de 2 ampères, une D_A = 0,03 ampère, cen-

timètre carré. — La durée de l'expérience se déduit du volume de solution anodique. On doit faire passer, pour un litre de celle-ci, de 20 à 25 ampères-heures. Quand on en est arrivé là, on coupe le courant, on pèse la cathode du voltamètre ou on lit le compteur et l'on verse la solution anodique, qui contient à présent l'acide chloroplombique, dans un bécher. On lui ajoute ensuite une quantité suffisante d'une solution concentrée de chlorure d'ammonium (contenant le double de la quantité de NH^4Cl qui est nécessaire pour obtenir le sel d'ammonium de l'acide chloroplombique formé avec un rendement de 100 %) et on laisse reposer vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, le chloroplombate d'ammonium s'est précipité en beaux cristaux. On les essore des eaux-mères, on les étale sur une assiette poreuse, on sèche à 50° et on pèse. — Le chloroplombate d'ammonium a la composition $(NH^4)^2PbCl^6$, il cristallise en octaèdres réguliers, jaune-citron, et est isomorphe du chloroplatinate d'ammoniaque, de composition analogue $(NH^4)^2PtCl^6$. Dans le chloroplombate d'ammoniaque, le plomb est tétravalent. Comme il est produit par le courant sur le métal, on aura besoin, d'après

$$Pb + 4\mathcal{F} = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

de faire passer $4\mathcal{F} = 107{,}44$ ampères-heures correspondant à 127,2 gr. de cuivre, pour en fabriquer une molécule = 456 grammes. On calcule d'après cela le rendement en courant.

On n'oubliera pas d'observer, pendant le passage du courant, les anodes de plomb; elles sont devenues tout à fait brillantes et semblent comme amalgamées.

Explication. — Le chlorure plombique et l'acide chloroplombique se préparent aussi d'une façon purement chimique, en faisant passer un courant de chlore dans une solution chlorhydrique de chlore plombeux. Cette réaction joue aussi un rôle dans notre expérience, mais ici le chlorure de plomb est produit par le courant, sur les électrodes de plomb et en même temps par le chlore de l'acide chlorhydrique, dégagé sur électrode de charbon. Il y a déjà ici un avantage marqué de la méthode électrochimique sur la méthode chimique, auquel s'ajoute encore le fait que, dans le procédé chimique, la formation d'acide chloroplombique n'est pas du tout aussi commode. Cela vient de ce que d'abord, l'ion plombeux fourni continuellement, est transformé par le courant

en ion plombique, mais aussi qu'il est très probable, que la réaction

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\mathcal{F} = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

se passe directement à l'anode de charbon.

La question se pose ainsi : pourquoi la réaction

$$Pb + 4\mathcal{F} = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

ne s'observe-t-elle pas aux *anodes de plomb* elles-mêmes, et pourquoi l'ion plombeux formé le premier ne se transforme-t-il pas en ion plombique d'après

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\mathcal{F} = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

Cela vient de ce que cette dernière réaction exige un travail essentiellement plus grand et par conséquent un potentiel anodique beaucoup plus élevé, que la charge du plomb *métallique* en ion plombeux. Mais le courant préfère le travail le plus facile, avant d'effectuer le plus difficile et aussi longtemps que la réaction $Pb + 2\mathcal{F} = Pb^{\cdot\cdot}$ est possible (ce qui arrive à l'anode de plomb), le plomb agit comme dépolarisant et ne permet pas du tout au potentiel de dépasser la valeur pour laquelle la charge du plomb en ion plombeux est possible. A l'anode de charbon, au contraire, afin que le courant puisse entrer, le potentiel doit s'élever assez pour que l'un des phénomènes possibles, décharge de Cl' en Cl^2, ou transformation de $Pb^{\cdot\cdot}$ en $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ puisse avoir lieu, puisque la substance même de l'électrode ne forme pas d'ions.

A cet égard, les indications des deux voltmètres sont très suggestives. La tension aux bornes entre la cathode et le charbon est beaucoup plus élevée que celle entre la cathode et les anodes de plomb. Il y a sans doute une densité de courant plus élevée sur le charbon, et cela conformément au but proposé, mais il suffit de régler une fois, pour quelques instants, l'intensité du courant dans les deux dérivations, de manière qu'il y ait aux deux sortes d'anodes la même densité de courant pour reconnaître qu'il y a encore une différence de même sens dans les indications du voltamètre.

En mettant en dérivation une électrode inattaquable et une électrode de plomb, nous avons la possibilité fort intéressante, de porter un métal en une seule opération, à un degré d'oxydation plus élevé que celui qu'on peut atteindre par l'emploi exclusif de ce métal, comme anode. — Puisque la réaction

$$Pb + 2\mathcal{F} = Pb^{\cdot\cdot}$$

se passe à l'anode de plomb *b*; directement ou indirectement, sous l'action du chlore dégagé, la réaction

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,\mathfrak{F} = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

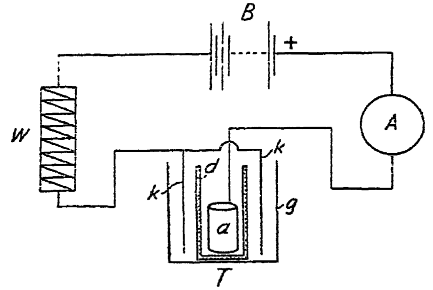
doit se passer à l'anode de charbon, donc toutes deux, dans des temps égaux, doivent laisser entrer les mêmes quantités de courant et, par conséquent, la même intensité doit régner dans les deux dérivations.

6e Problème. Sulfate cobaltique *

(F. 15. 2 a α)

Expérience 62

Schéma de montage 26



B Source de courant, 12-14 volts.
W Rhéostat (page 36).
A Ampèremètre 0,2 à 1 ampèremètre.
T Bac d'électrolyse.

Le bac d'électrolyse T se compose d'un vase de pile de 15 centimètres de haut et 7cm,5 de large *g*, dans lequel on place un vase poreux de *d* d'environ 120 centimètres cubes de contenance. On met dans celui-ci une solution de 24 grammes $CoSO^4$ 7Aq dans 75 centimètres cubes d'acide sulfurique huit fois normal et l'anode *a*, qui est une lame de platine de 4 centimètres de haut et 12 centimètres de large, enroulée en cylindre et soudée à un fil de platine. On met de l'acide sulfurique huit fois normal dans l'espace compris entre le vase poreux et la paroi de verre du vase de pile, ainsi que la cathode *k*, formée d'une lame cylindrique de cuivre, de 8 centimètres de haut, entourant le vase poreux et munie d'une patte.

On pose la cellule T dans un réfrigérant de Hempel et on l'entoure de glace et d'eau. Quand l'anolyte a été refroidi à 30°C, on commence l'électrolyse en faisant passer un courant de 1 ampère. En refroidissant seulement pendant le passage du courant, on empêche la cristallisation du sulfate de cobalt de se produire, l'électrolyte étant sursaturé

au-dessous de 30° avec les concentrations indiquées. En même temps, sous l'influence du courant, le sel cobalteux est transformé en sulfate cobaltique.

L'expérience est commencée le soir et arrêtée le matin. Le vase poreux est alors rempli d'une bouillie épaisse de feuillets verdâtres de sulfate cobaltique $Co^2(SO^4)^3$ 18 Aq. On les essore rapidement sur un filtre en coton de verre et on les étend pour les sécher sur une assiette poreuse, avec une spatule de porcelaine.

Explication. — Le sulfate cobaltique que nous avons fabriqué ici est un sel du cobalt trivalent qui forme, en solution aqueuse, l'ion $Co^{\cdots}$. Celui-ci porte ses trois charges sous un potentiel élevé et cherche à s'en débarrasser d'une au moins. C'est pourquoi il réagit facilement avec l'eau, d'après l'équation

$$2Co^{\cdots} + 2OH' \rightleftarrows 2Co^{\cdot\cdot} + H^2O + O$$

Comme il résulte de l'équation, on peut s'opposer à cette réaction, elle se ralentit si on diminue la concentration des ions OH′ par une forte acidité. C'est pour cette raison que la fabrication du sulfate cobaltique réussit par électrolyse d'une solution fortement sulfurique de sulfate cobalteux. Sans doute la réaction représentée par l'équation ci-dessus se produit toujours, même en présence d'acide sulfurique, mais la formation anodique de $Co^{\cdots}$ se fait plus rapidement que sa décomposition chimique. Celle-ci s'accélère, il est vrai, à mesure que la concentration en sulfate cobaltique croît. Mais en solution très sulfurique et à basse température, elle n'atteint pas le sel, parce que la précipitation du sulfate cobaltique se produit avant. Dans cette fabrication, il n'y a qu'une faible partie de la quantité de courant d'employée, dont la plus grande partie correspond à un dégagement d'oxygène. Le rendement en courant est donc faible ; cependant on admet celui-ci fatalement, dans le commerce, car il n'existe pas beaucoup d'autres moyens de fabriquer cette combinaison.

7e Problème. Fabrication des combinaisons du Vanadium di et trivalent par réduction électrolytique. (F. 13, 2b.)

Généralités. — Le vanadate d'ammonium NH^4VO^3 sert de matière première pour la fabrication de la plupart des combinaisons du vanadium. Ce même sel peut, par traitement aux acides et au

moyen de réducteurs chimiques, être transformé en combinaisons du Vanadium tétra, tri et divalent. Mais la réduction électrolytique est particulièrement facile. Nous exposerons la préparation électro-chimique de l'alun de vanadium et d'ammonium, ainsi que celle du sulfate double vanadeux et d'ammonium de la série magnésienne.

Expérience 63. Alun de vanadium et d'ammonium $V^2(SO^4)^3, (NH^4)^2SO^4 24 H^2O$

Schéma de montage 24, voir page 243

B Source de courant, 12-14 volts.
A Ampèremètre, 1 à 5 volts.
V Voltmètre de 0 à 5 ampères.
W Rhéostat (page 36).
CuC Voltamètre à cuivre (page 23).
T Cellule d'électrolyse *(fig. 59)*.

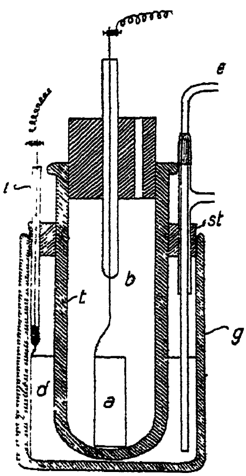


FIG. 59.

Le bac d'électrolyse, *figure 59*, se compose d'un vase de pile *g* cylindrique, à parois épaisses de 9 centimètres de haut, et de 7 centimètres de diamètre. Il est fermé par un bouchon de caoutchouc *st*, traversé par un vase poreux cylindrique *t*, de 12 centimètres de haut et de 4^{cm},5 de diamètre, qui contiendra l'anolyte. On place dans celui-ci l'anode *a* cylindrique, en plomb, muni d'une patte conductrice, qu'on enfonce au besoin dans le trou d'un bouchon à deux ouvertures. Autour du vase poreux, dans le compartiment cathodique, on place la cathode *d*, cylindre plus grand en plomb de 4 centimètres de haut, dont le conducteur est cimenté dans un tube de verre *i*, qui est enfoncé dans un trou du bouchon. De même, deux tubes de verre *e*, enfoncés dans le bouchon (dans la *figure* il n'y en a qu'un de dessiné), servent à introduire, pendant l'expérience, un courant de gaz carbonique, qui agite l'électrolyte et le préserve du contact de l'air.

Catholyte : On mélange, dans un ballon de 250 centimètres cubes, 25 grammes de vanadate d'ammonium, avec 32 grammes d'acide sulfurique concentré, et l'on ajoute assez d'eau pour que le volume de liquide soit d'environ 100 centimètres cubes. Le ballon est muni d'un bouchon

à deux trous, dans lesquels on enfonce un tube d'abduction et de dégagement de gaz, le premier plongeant jusqu'au fond du ballon, le second coupé un peu au-dessous du bouchon. On chauffe jusqu'à ébullition, en faisant passer un lent courant de gaz sulfureux jusqu'à ce qu'on ait obtenu une solution franchement bleue et on diminue l'excès de SO^2 par un courant d'acide carbonique (vérifier que tout le SO^2 a bien été chassé par un essai avec une solution d'iode dans KI). La solution refroidie est versée dans l'espace extérieur au poreux. Dans le poreux, on met l'*Anolyte* : acide sulfurique (1 partie d'acide concentré, 2 parties d'eau).

Après avoir installé la cathode pesée du voltamètre et chassé l'air du compartiment cathodique par un courant d'acide carbonique (exempt d'air) qu'on maintiendra continuellement, on ferme le circuit et l'on maintient une intensité de 4 ampères, pendant un temps suffisant, pour faire passer la quantité de courant théoriquement nécessaire à la transformation de $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot}$. Pendant l'électrolyse, on ne remarque à la cathode qu'un dégagement très faible d'hydrogène et le passage de la solution du bleu au vert. Après avoir coupé le courant, on prélève 1 centimètre cube du catholyte, qu'on fait couler dans 50 centimètres cubes d'eau bouillie, qui se trouve dans le même ballon que celui qui avait servi auparavant à la réduction par le gaz sulfureux et l'on titre avec du permanganate $n/10$. On emploie pour cela m centimètres cubes. Ensuite, on fait passer à chaud un courant de gaz sulfureux, jusqu'à ce que la solution soit devenue franchement bleue et après avoir chassé absolument tout excès de SO^2 (par CO^2), on titre au permanganate $n/10$: il faut pour cela n centimètres cubes. Il y a alors $\frac{100\,(m - n)}{n}$ % du vanadium utilisé qui a été réduit à l'état trivalent. Car le vanadium à tous les degrés d'oxydation est transformé par le permanganate en V^{V}. Le gaz sulfureux transforme V^{V} quantitativement en V^{IV}. Donc le deuxième titrage indique combien l'oxydation $V^{IV} \rightarrow V^{V}$ nécessite de centimètres cubes de permanganate. Il en faut n, comme nous l'avons dit. Si maintenant m centimètres cubes de permanganate ont été employés pour le premier titrage du catholyte réduit électrolytiquement, $(m - n)$ centimètres cubes ont servi pour le passage de $V^{III} \rightarrow V^{IV}$. Ils correspondent à l'action du courant que nous avons envoyé à travers la solution de vanadium tétravalent. Si l'analyse a donné une transformation

s'approchant suffisamment de 100 %, le liquide de la cellule, qui s'est échauffé par effet Joule, est versé dans un bécher ; dans le cas contraire, l'électrolyse est poursuivie pendant un temps convenable. La précipitation de l'alun $NH^4V(SO^4)^2 12Aq$ bleu violet ne se fait pas, en général immédiatement, même lorsqu'on refroidit dans l'eau glacée. On accélère celle-ci en introduisant un petit cristal d'alun de fer isomorphe. Les cristaux sont essorés, séchés à l'air entre des doubles de papier-filtre et pesés. De même on pèse la cathode du voltamètre et on détermine le rendement en produit cristallisé.

Explication. — Le vanadium était à l'état pentavalent comme V^2O^5 dans la matière première, le vanadate d'ammonium. Il fut transformé en vanadium tétravalent par l'acide sulfureux

$$V^2O^5 + SO^2 + H^2O = V^2O^4 + H^2SO^4$$

Le courant poursuit cette réduction de l'état tétravalent à l'état trivalent

$$V^2O^4 + 2H^{\cdot} - 2\,\mathcal{F} = V^2O^3 + H^2O$$

ou

$$V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} - \mathcal{F} = V^{\cdot\cdot\cdot}$$

Donc nous emploierons pour fabriquer 1 molécule $NH^4, V, (SO^4)^2\,12Aq$ = 477 grammes, 1 atome-gramme de V à l'état de NH^4VO^3 ou 1 molécule = 117 grammes de ce dernier, et 1 $\mathcal{F}$ = 26,86 ampères-heures = 31,86 gr. de Cu.

La transformation $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ que nous avons effectuée ici, par une voie purement chimique, au moyen d'acide sulfureux, peut aussi s'accomplir facilement par électrolyse d'une suspension de 25 grammes de vanadate d'ammonium dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50 %. Il est préférable alors de remplir le poreux de cette suspension et d'utiliser l'espace externe pour l'anolyte, parce qu'on peut alors plus facilement y introduire un agitateur en verre, mû par un moteur. Ici, en effet, une agitation énergique est essentielle. On réduit immédiatement alors le vanadium $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ en $V^{\cdot\cdot\cdot}$. Bien que cette méthode soit plus commode, parce qu'on peut conduire en une seule opération la réduction électrolytique $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot}$, nous employons, dans notre expérience, les réductions chimique et électrochimique, pour la rendre plus instructive.

Expérience 64. Sulfate double de vanadium et d'ammonium de la série magnésienne

$VSO^4, (NH^4)^2 SO^4 . 6 H^2O$

PRINCIPE. — Les combinaisons du vanadium trivalent peuvent être amenées par réduction électrolytique ultérieure, à l'état divalent. Il suffit pour cela spécialement, dans la préparation du sulfate vanadeux et d'ammonium, qui, comme dans l'expérience précédente utilise la solution de vanadate réduite comme il y est indiqué en alun, de laisser l'action réductrice du courant se poursuivre un temps suffisant sur la solution d'alun. Le sulfate vanadeux formé est beaucoup plus facilement oxydable que le sulfate vanadique ; c'est pourquoi il doit être préservé pendant sa préparation de tout contact avec l'air.

Expérience. — Nous nous contenterons ici de 20 grammes de vanadate d'ammonium, que nous mettrons dans 20 grammes d'acide sulfurique concentré et que nous étendrons à 80 centimètres cubes ; cette solution est mise dans un ballon et réduite avec du gaz sulfureux, exactement comme dans l'expérience 63. Cette solution sert de catholyte. Tout est installé comme dans l'expérience précédente, excepté qu'on peut se passer du voltamètre à cuivre.

On électrolyse de nouveau avec un courant de 4 ampères. La solution qui est d'abord verte, devient ensuite violet foncé, puis bleu lavande. Quand cela est arrivé, on prélève rapidement une prise d'essai qu'on titre aussitôt au permanganate, on réduit par SO^2, et l'on retitre encore au permanganate. Quand la réduction en vanadium bivalent est achevée, on emploie, avant la réduction par SO^2, presque trois fois autant de permanganate qu'après celle-ci.

Quand on est approximativement arrivé là, on ouvre un instant la cellule, on y dissout rapidement 10 grammes de sulfate d'ammonium solide, on referme et l'on continue l'électrolyse après un quart d'heure.

Pour faire cristalliser la solution à l'abri du contact de l'air, on fait plusieurs fois le vide dans un dessiccateur, on le remplit de gaz carbonique sec et on le vide à nouveau. Ensuite, on le relie par un tube de verre avec le bac d'électrolyse, on aspire le catholyte dans une capsule qui se trouve dans le dessiccateur. Après quelques instants, des petits cristaux rouges de sulfate double de vanadium et d'ammonium se déposent.

Si l'on veut isoler et sécher ceux-ci, on procède de la manière suivante : On décante les eaux-mères, aussi vite que possible, dans une atmosphère de gaz carbonique, on rassemble les cristaux entre des doubles de papier-filtre, en faisant attention de ne pas les écraser. Après avoir presque complètement séché les cristaux de cette manière, on les met dans un petit cristallisoir qui a été rempli de petits morceaux de papier-filtre durci et on les agite assez longtemps sous une couche de CO^2, continuellement renouvelée, jusqu'à ce que toute trace d'humidité ait disparu. On scelle ensuite la préparation dans un tube de verre préalablement rempli de CO^2.

D. PRÉPARATIONS ORGANIQUES IMPORTANTES (1)

Premier problème. Iodoforme *

(F. 14, B. 7)

Expérience 65*

Schéma de montage 23, page 236

A Ampèremètre 1 à 5 ampères.
V Voltmètre 0 à 5 volts.
W Rhéostat (page 36).
Z Voltamètre à cuivre (page 23).
T Bac d'électrolyse (*fig.* 60).

Le vase de pile *g*, *figure 60* (12 centimètres de haut, 6 centimètres de diamètre à la base) est fermé par un bouchon de liège *k*, à cinq trous. Dans l'ouverture 1, on enfonce l'anode *a*, dans 2 et 3 les cathodes *b*, *b*, dans le trou 4 on enfonce un long tube de verre, courbé à une extrémité et effilé à l'autre, enfin, dans 5, un thermomètre allant jusqu'à 100°.

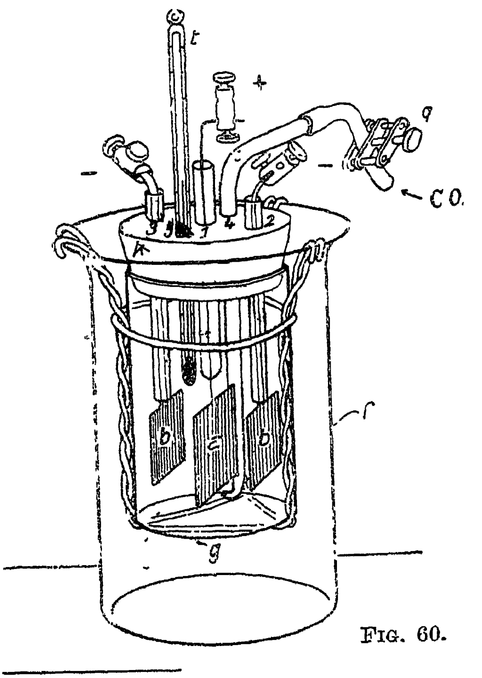


Fig. 60.

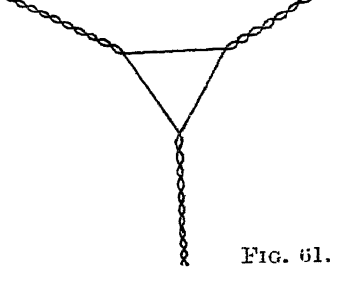


Fig. 61.

(1) Pour les recherches, consulter la monographie : Moser, Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie. (Halle. — W. Knapp, 1910). *N. du T.*

a Anode : lame de platine 3 × 5,5 centimètres carrés, soudée à un fil de platine, lui-même soudé dans un tube de verre.

b, *b* Cathodes : Deux lames de plomb de même grandeur (2,5 × 3,5 centimètres carrés) entourées de papier de parchemin (non dessiné sur la figure) et munies de pattes étroites cimentées dans des tubes de verre.

Un appareil de Kipp fournit le CO^2. Pour régler l'arrivée du gaz, on met une pince à vis *q* sur le caoutchouc, qui relie l'appareil de Kipp au tube *e*. — *f* est un grand bécher, dans lequel on peut suspendre la cellule d'électrolyse *g*. Pour cela, on fabrique un triangle de la forme de la *figure 61*, tressé avec du fil de cuivre pas trop gros (du fil à sonnerie), qui ne force pas.

On pose le bac d'électrolyse *g* sur le triangle et on courbe normalement vers le haut les brins tressés. Un peu au-dessous du bouchon, on place, autour du bécher, un fil semblable, qui entoure les brins et les maintient à leur place et on recourbe les extrémités. Avec les bouts des brins qui dépassent ce fil, on fait des crochets servant à suspendre la cellule dans le bécher *f*.

Électrolyte :	25 grammes	d'iodure de potassium.
	20 "	de soude anhydre.
	200 "	d'eau.
	50 centimètres cubes d'alcool à 96°.	

Après avoir pesé et installé la cathode du voltamètre, on suspend le ..e de pile *g* contenant l'électrolyte dans le bécher *f* et on le remplit ..u distillée, on chauffe à 65-70°, on fait passer le courant dont on ..l'intensité à 3 ampères ; il y a alors à l'anode une densité de courant = 0,1 ampère/centimètre carré, parce que la lame de platine est ..sée des deux côtés. L'intensité du courant et la température sont ..intenues constantes pendant l'expérience. On règle l'arrivée de gaz ..bonique, de sorte que l'électrolyte reste jaune foncé, mais ne soit ..mais brun sombre ou incolore. Quand on arrive à la décoloration, ..t qu'il n'y a pas assez de CO^2 et quand la solution devient brune, ..t qu'il y en a trop. Dans ce dernier cas, on fera bien d'interrompre ..petit moment le courant de gaz carbonique, et de remplacer l'agita-

tion produite jusque là par le CO^2 par des chocs fréquents sur la cellule. Le bouchon de liège ne doit pas fermer complètement, afin que l'hydrogène dégagé par l'électrolyse et l'excès d'acide carbonique introduit puissent s'échapper de la cellule.

Au bout de trois heures, on coupe le courant, on pèse la cathode du voltamètre, on décante l'iodoforme qui se dépose, on le lave avec de l'eau, on le sèche avec du papier gris et on le pèse.

D'après l'équation brute qui rend compte de la formation de l'iodoforme

$$10\,I' + CH^3CH^2OH + H^2O + 10\,\mathfrak{F} = CHI^3 + CO^2 + 7\,HI$$

$10\,\mathfrak{F}$ équivalant à 317,85 grammes de cuivre, sont nécessaires en théorie pour la formation de 1 molécule = 394 grammes d'iodoforme, on en déduit le rendement en courant. 1 ampère-heure forme théoriquement 1 gr. 468 CHI^3 et emploie pour cela 1 gr. 9 de KI et 0 gr. 17 d'alcool.

Explication. — Quand on électrolyse sans diaphragme, une solution neutre ou alcaline d'iodure de potassium, les réactions qui se passent sont analogues à celles de l'électrolyse des chlorures. L'iode déchargé à l'anode se met en équilibre avec les ions OH′ de la solution

$$I^2 + OH' \rightleftharpoons HIO + I' \qquad (1)$$
$$HIO + OH' \rightleftharpoons IO' + H^2O$$

HIO et IO′ réagissent très rapidement l'un sur l'autre, avec formation d'iodate. Mais l'électrolyte contient de l'alcool, qui peut aussi réagir, avec l'iode et HIO qui a pris naissance suivant l'équation.

$$CH^3CH^2OH + 3I^2 + 2HIO \rightleftharpoons CHI^3 + CO^2 + H^2O + 5HI \qquad (2)$$

en fournissant l'iodoforme. La production prédominante de l'iodate ou l'iodoforme formés, dépend, en première ligne, du rapport I^2 : HIO, qui est déterminé par la concentration OH′. Ce rapport favorise davantage la formation d'iodoforme dans une solution d'un carbonate alcalin, et, au contraire, la formation d'iodate, quand elle contient plus d'ions OH′ (solution alcaline caustique). C'est pourquoi aussi nous avons effectué notre expérience dans une solution d'un carbonate alcalin.

Comme les 2HIO nécessitent, d'après l'équation (2), pour leur pro-

duction, l'emploi de $2I^2$, l'équation brute donnée déjà plus haut représente les phénomènes anodiques

$$10\,I' + CH^3CH^2OH + H^2O + 10\mathfrak{F} = CHI^3 + CO^2 + 7HI \quad (3)$$

tandis que la réaction suivante se passe en même temps à la cathode

$$10\,K^{\cdot} + 10\,H^2O - 10\mathfrak{F} = 10KOH + 5H^2 \quad (4)$$

D'après (3) et (4), 9 équivalents (1) d'acide et 10 équivalents de base prennent naissance dans des temps égaux. Lorsque tous deux réagissent, il reste 1 KOH et nous voyons que l'électrolyte, qui, au début, était carbonaté, devient basique, au fur et à mesure que progresse la formation d'iodoforme. Par conséquent, comme nous l'avons remarqué, les conditions qui favorisent la formation d'iodate se modifient ; c'est pourquoi il est nécessaire d'envoyer un courant d'acide carbonique pour transformer l'alcali caustique en carbonate. Mais aussi, il ne faut pas faire arriver trop d'acide carbonique, parce qu'alors non seulement l'alcali libre se transforme en carbonate, mais encore en bicarbonate, qui confère à l'électrolyte une concentration en ions OH', qui ralentit beaucoup la formation d'iodoforme. L'électrolyte a la concentration la plus favorable en ions OH', quand l'arrivée de CO^2 est telle qu'on ait une coloration jaune ivoire, qui indique qu'on a le rapport exact I^2 : HIO correspondant à l'équilibre représenté par l'équation (1).

Si la formation d'iodoforme ne se poursuit pas avec le rendement en courant théorique, cela provient d'abord de ce que, pratiquement, on n'arrive pas à éviter totalement la formation d'iodate. Mais, de plus, l'iode et l'hypoiodite peuvent être réduits à la cathode en I'. Pour diminuer le plus possible la perte due à cette dernière réaction, les cathodes sont enveloppées de papier parchemin.

On ne doit pas prendre une densité de courant assez élevée, pour faire apparaître à l'anode un dégagement d'oxygène : cela arrive pour la densité D_A = 0,1 ampère centimètre carré, comme on l'a montré précédemment, quand l'électrolyte manque de KI — cas qui peut se présenter quand on prolonge l'électrolyse plus longtemps qu'il a été indiqué.

(1) $CO^2 + 7\,HI$.

2e Problème. Bromoforme

Expérience 66

(F. **14**, B. 7.)

Schéma de montage 23, page 236

B Source de courant 12-14 volts.
A Ampèremètre 1 à 5 ampères.
W Rhéostat (page 36).
V Voltmètre de 0 à 5 volts.
Z Voltamètre à cuivre (page 23).
T Cellule d'électrolyse *(fig. 62)*.

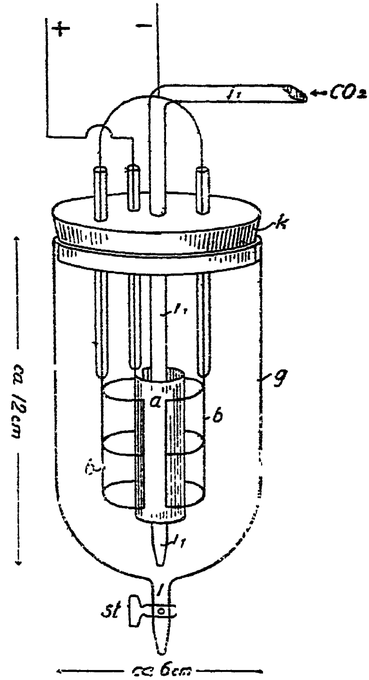


Fig. 62.

La cellule d'électrolyse T, *figure 62*, se compose d'un récipient en verre *g* contenant 300 centimètres cubes, qui possède au fond un tube de verre *i*, muni d'un robinet en verre *st*, qu'on peut ouvrir et fermer à volonté. Le récipient porte un bouchon de liège *k* à 5 trous, fermant mal. Dans le trou central, on enfonce le plus loin possible un tube de verre i_1, dont l'extrémité est effilée et qui sert à l'introduction du CO^2. Par les autres ouvertures, on introduit des tubes de verre soudés aux conducteurs de l'anode et des cathodes, ainsi qu'un thermomètre (non dessiné). L'anode *a* est une lame de platine cylindrique de 30-40 centimètres carrés d'aire latérale (un seul côté), qui entoure le tube abducteur de gaz ; les deux cathodes *b b* sont concentriques à l'anode et diamétralement opposées. Elles forment des sortes de fenêtres (p. 191), fabriquées en fil de platine et courbées en demi-cylindres. L'appareil est fixé, au moyen d'une grande pince, à un support universel. Comme électrolyte, on dissout 50 grammes de KBr. 30 grammes de $KHCO^3$, 30 centimètres cubes d'acétone et 0 gr. 5 K^2CrO^4 dans l'eau, on étend à 250 centimètres cubes et l'on remplit le vase *g* de cette solution. On pèse la cathode du voltamètre, on l'installe et on fait passer un courant de 2 ampères. Un courant de gaz carbonique traverse continuellement la cellule.

Au bout d'environ vingt minutes, un trouble apparaît dans l'électrolyte et ensuite des gouttes brunes se rassemblent au fond du vase. On poursuit l'expérience pendant six à sept heures, en faisant attention que la solution reste rouge et ne devienne pas jaune, dans le cas contraire l'arrivée de l'acide carbonique est trop faible. La température ne doit pas dépasser 17°. C'est pourquoi on place l'appareil et sa partie inférieure dans une conserve où circule un courant d'eau.

Après avoir terminé l'électrolyse, on pèse la cathode du voltamètre et l'on soutire par *i*, après décantation, le bromoforme contenant du brome. On le traite dans un petit entonnoir à décantation, avec une solution de soude contenant un peu d'acétone, on le verse dans une petite éprouvette graduée, qui permet encore d'apprécier le dixième de centimètre cube et l'on en détermine le volume. Comme 2,8 est le poids spécifique du bromoforme, on en trouve le poids en multipliant son volume par ce nombre.

D'après l'équation

$$6Br' + H^2O + (CH^3)^2CO + 6\mathfrak{F} = CHBr^3 + H\,CH^3CO^2 + HBr$$

6 $\mathfrak{F}$ ou 190 gr. 8 de cuivre correspondent à 252 gr. 9 de bromoforme. On en déduit le rendement en courant.

Explication. — Les réactions qui se passent dans notre électrolyse sans diaphragme sont les suivantes :

A l'anode :

$$6Br' + H^2O + (CH^3)^2CO + 6\mathfrak{F} = CHBr^3 + H\,CH^3CO^2 + 3HBr$$

A la cathode

$$6K^{\cdot} + 6H^2O \qquad - 6\mathfrak{F} = 6KOH + 3H^2$$

au total :

$$6KBr + 3H^2O + (CH^3)^2CO \pm 6\mathfrak{F} = 2KOH + CHBr^3 + 3KBr + KCH^3CO^2 + 3H^2$$

Il en résulte que l'électrolyte devient alcalin. Quoique les ions OH' soient nécessaires à la formation du bromoforme, leur concentration ne doit pas être trop élevée, car autrement la formation de bromate à partir du brome déchargé à l'anode, d'après l'équation brute

$$3Br^2 + 6KOH = 5KBr + KBrO^3 + 3H^2O$$

se produit plus vite que la formation d'iodoforme. C'est pourquoi nous ajoutons, au début, du $KHCO^3$, qui d'après l'équation

$$KHCO^3 + KOH = K^2CO^3 + H^2O$$

neutralise l'alcali libre. Mais la concentration en ions OH′ d'une solution de K^2C^3O est encore trop grande. Elle semble provoquer l'oxydation directe à l'anode de l'acétone, en acide carbonique et acide acétique

$$4Br^2 + 3H^2O + (CH^3)^2CO = H\,CH^3CO^2 + CO^2 + 8HBr.$$

C'est pour cette raison qu'on envoie, pendant l'électrolyse, un fort courant de CO^2 ; dans ces conditions, la concentration de OH′ ne peut jamais devenir plus grande que celle d'une solution de bicarbonate. On perd sans doute par là l'avantage d'obtenir par électrolyse du bromoforme pur (il contient davantage de brome), mais on atteint des rendements en courant plus élevés.

Un autre danger de perte en courant, dans le travail sans diaphragme, provient de ce que le bromoforme ou le brome peuvent être réduits à nouveau à la cathode. Nous éviterons cette perte possible par addition de chromate, dont nous avons déjà appris à connaître, dans l'électrolyse des chlorures alcalins, page 203, l'action anti-réductrice.

On peut encore se poser la question de savoir pourquoi on n'emploie pas l'alcool dans la préparation du bromoforme, comme dans celle de l'iodoforme, mais au contraire l'acétone? La réponse à faire à cela est qu'en tous cas l'alcool est plus oxydable que l'acétone. Comme l'ion brome a un potentiel de décharge plus élevé que l'ion iode, il est éliminé par oxydation dans l'électrolyse du bromure, en présence d'alcool, avant d'avoir produit la substitution du brome. Ces considérations rendent presqu'évident qu'on puisse aussi substituer l'acétone à l'alcool, dans la production d'iodoforme, d'après l'expérience 65.

3e Problème. Alcool isopropylique à partir de l'acétone

Expérience 67. Réduction sur une cathode de mercure

(F. **13**, 2e II.)

Schéma de montage 20 (page 190)

B Source : batterie de l'Institut, 12 à 14 volts.
A Ampèremètre de 1 à 5 ampères.
V Voltmètre de 0 à 5 volts.
W Rhéostat (page 36).

KC Voltamètre à hydrogène (p. 26).
CuC Voltamètre à cuivre ou compteurs d'ampères-heures (pages 23 ou 29).
T Bac d'électrolyse (*fig. 63*).

La cellule d'électrolyse T, *figure 63*, se compose d'une conserve *g*, de 65 millimètres de haut et 55 millimètres de diamètre intérieur à la base, dont on recouvre le fond d'une couche de mercure de 1 centimètre de haut. Un bouchon de caoutchouc *k* sert de support à un vase poreux *d*, de 35 millimètres de diamètre extérieur, que l'on introduit dans l'ouverture centrale du bouchon, à une profondeur suffisante pour que sa base soit distante de 1/2 à 1 centimètre du mercure. Un fil de platine épais *z*, soudé ou cimenté à un tube de verre, sert à conduire le courant au mercure. Ce tube de verre et un thermomètre *t* sont enfoncés dans le bouchon, chacun dans un trou ; enfin, on introduit un tube de dégagement *i*, par une quatrième ouverture.

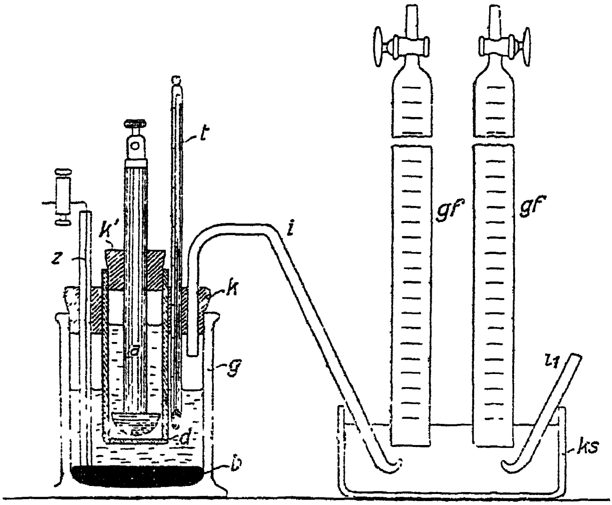


FIG. 63.

L'anode *a*, en plomb pur, est constituée par une tige soudée à un hémisphère de 2cm,5 de diamètre, qu'on fabrique de la manière suivante : On verse du plomb fondu dans un moule convenable, d'argile desséché qu'on chauffe légèrement, et l'on enfonce dans le plomb fondu un crayon de plomb (de 0cm,8 d'épaisseur et de 15 centimètres de long) dont l'extrémité porte une encoche circulaire. On fixe cette anode dans le bouchon de liège *k'* de la cellule, qui ne doit pas fermer complètement, pour permettre aux gaz dégagés par l'électrolyse de s'en aller. La conserve est placée dans un grand bécher (non dessiné), rempli d'eau et de glace.

Le tube i_1 (sectionné sur le dessin) est le tube de dégagement du voltamètre à hydrogène (*fig. 13*, p. 27). *i* et i_1 plongent dans le cristallisoir *ks* rempli d'eau. Les deux éprouvettes à gaz *gf* sont suspendues aussi sur *ks*. Elles sont munies de robinets de verre, contiennent un

volume de 100 centimètres cubes et n'ont besoin que d'être divisées approximativement en 10 centimètres cubes.

Catholyte : 10 grammes d'acétone dissoute dans 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 40 %.

Anolyte : Acide sulfurique à 10 %.

Après avoir pesé et installé la cathode du voltamètre, on fait passer le courant en maintenant continuellement l'intensité à 4 ampères. D'heure en heure, on mesure les volumes d'hydrogène dégagés dans des temps égaux du voltamètre et du bac d'électrolyse dans les deux éprouvettes. On procède ici exactement comme il est décrit dans l'électrolyse des chlorures alcalins (page 193) : on introduit simultanément les extrémités des tubes de dégagement sous les éprouvettes remplies d'eau, et lorsqu'on a recueilli environ 100 centimètres cubes du voltamètre à gaz, on les retire en même temps de nouveau. Après quoi, on fait passer l'une après l'autre, dans une pipette de Hempel [1], ces quantités d'hydrogène dégagées dans des temps égaux, et on lit les volumes, après les avoir ramenés à la pression atmosphérique. Il est plus commode d'utiliser les éprouvettes dessinées dans la *figure 13a*, page 27, qui permettent, par une rotation convenable du robinet, de recueillir les gaz et ensuite de les relier avec le tube de niveau, parce qu'alors on n'a pas besoin de faire passer les gaz dans une burette. Le rendement en courant peut se calculer aisément, pour le court espace de temps qui fut nécessaire pour recueillir les gaz. Si x est le volume du gaz du voltamètre, y celui de la cellule, le rendement est alors $\frac{100\,(x - y)}{x}$ %.

On inscrit dans un tableau les rendements % à différents instants, depuis le début de l'électrolyse, ainsi que les lectures de la tension aux bornes faites simultanément au voltamètre. On continue l'électrolyse jusqu'à ce que les volumes de gaz dégagés dans des temps égaux des deux cellules, soient approximativement les mêmes (environ cinq heures). Ensuite on pèse la cathode du voltamètre.

Le liquide cathodique, clair et incolore, est neutralisé avec de la potasse en plaques en refroidissant énergiquement, additionné d'un excès de carbonate de potasse et distillé (le tout ensemble) au bain-

(1) W. Hempel, *Gas analytische Methoden* 3 *Aufl.* (Braunschweig, 1900), 30.

marie. Il passe un liquide clair comme de l'eau, qui, après plusieurs distillations, fournit un alcool isopropylique bouillant entre 80 et 81°.

D'après l'équation

$$(CH^3)^2CO + 2H^{\cdot} - 2\mathfrak{F} = (CH^3)^2CHOH$$

il faut employer 58 grammes d'acétone 2 × 26,86 = 53,72 ampères-heures = 63 gr. 6 de cuivre, pour former 60 grammes d'alcool isopropylique; à l'aide de ces données, on calcule le rendement en courant et en alcool.

Expérience 68. Réduction sur une cathode de platine

Le mercure, dans la cellule de la *figure 63*, est remplacé par un disque circulaire de platine, qui recouvre approximativement le fond du vase et qui est soudé à un fil de platine, à la périphérie. Ce fil servant à conduire le courant, est soudé à un tube de verre *z*, que l'on introduit dans un trou du bouchon *k*, fermant bien. — Le remplissage de la cellule, le montage et la conduite de l'expérience, se font exactement comme dans l'expérience 67 (p. 266); mais on n'utilise pas le voltamètre à cuivre. On fait passer le courant avec une intensité de 4 ampères, en comparant, de temps en temps, au même instant, les gaz dégagés dans la cellule et le voltamètre à hydrogène, jusqu'à ce qu'on se rende compte de la différence dans la grandeur de la réduction et de la tension aux bornes, par rapport à l'expérience 67, différence qui s'aperçoit le plus clairement en comparant les résultats correspondants des deux tableaux [1].

Explication. — L'acétone appartient au groupe des substances qui sont difficilement réductibles, c'est-à-dire qui exigent pour leur réduction à la cathode de l'hydrogène, d'énergie libre élevée. L'énergie libre de l'hydrogène cathodique est d'autant plus grande que le potentiel de l'électrode est plus négatif. L'expérience a montré que le potentiel de l'électrode sur laquelle se dégage l'hydrogène diffère pour une même densité de courant avec le métal qui constitue l'électrode. Ceux pour lesquels il est élevé, sont appelés métaux à haute surtension, le mercure est l'un de ces métaux en première ligne, tandis que le platine est un

(1) Il se produit ici de l'alcool isopropylique P. E. 82° et de la pinacone P. F. 38°, P. E. 171°-172° qu'on isolera à l'état d'hydrate à 6 molécules d'eau P. F. = 42°. N. du T.

métal à faible surtension. Par conséquent, la réduction de l'acétone sur une cathode de platine reste limitée, parce qu'ici l'énergie libre de l'hydrogène n'est pas suffisante, tandis qu'elle prend sur le mercure une valeur importante. Nous en déduisons que la nature de l'électrode peut avoir, dans certaines circonstances, une importance déterminante, pour qu'une réduction ait lieu ou non. Mais, en général, la nature de l'électrode est non seulement déterminante dans la plupart des cas pour que la réduction puisse commencer ou pour son importance, mais aussi pour la marche de celle-ci, c'est-à-dire pour la nature des produits de la réduction. L'acétone est aussi un bon exemple de ces cas. Car tandis que sur une cathode de plomb on obtient un mélange d'alcool et de pinacone, la réduction sur le mercure fournit exclusivement de l'alcool isopropylique. Dans l'expérience 67, il s'agissait d'obtenir la réduction totale en alcool ; nous avions, au moins un indice dans les analyses de gaz, que toute l'acétone était réduite à la cathode.

Dans le cas présent, où la séparation du produit initial des produits finals présente des difficultés, nous sommes forcés de conduire l'électrolyse jusqu'à épuisement de l'acétone ; ce qui a pour conséquence un mauvais rendement moyen en courant. Car le rendement instantané doit évidemment diminuer, au fur et à mesure que la concentration de la matière première diminue. Mais la perte ici nécessaire en énergie électrique, peut ne pas être prohibitive pour le commerce, si sa valeur est faible par rapport à celle du produit formé.

4e Problème. Réduction du nitrobenzène (1)

(F. **13**, 2 d.)

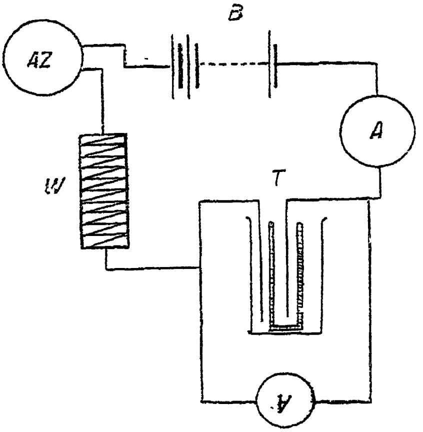
Généralités. — Dans la réduction chimique des dérivés nitrés aromatiques, on peut obtenir différentes combinaisons, suivant la nature du réducteur et du médium dans lequel la réaction s'accomplit. Une série de ces produits peut se préparer plus simplement, par réduction électrolytique. Ici alors, non seulement le médium, c'est-à-dire la composition de l'électrolyte, mais encore la nature des électrodes, joue un rôle déterminant pour la nature des produits formés. De plus la succession des phénomènes électrochimiques a aussi éclairci le mécanisme de la réduction purement chimique.

---

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.*, chap. IX, p. 230-236.

Expérience 69. Azobenzène du nitrobenzène *

Schéma de môntage 27



B Source de courant 12-14 volts.
AZ Compteur d'ampères-heures pour 20 ampères (page 29).
A Ampèremètre de 2 à 20 ampères.
V Voltamètre de 2 à 10 volts.
W Rhéostat (page 36).
T Cellule d'électrolyse (*fig. 64*).

On place un vase poreux *d*, *figure 64* (18 centimètres de haut, 6 centimètres de diamètre, 5 millimètres d'épaisseur), dans un bécher *f* de forme haute (22 centimètres de haut, 8 centimètres de diamètre). On fabrique la cathode *b* comme il suit : on découpe un morceau de toile de nickel (225 mailles par centimètre carré), faite avec un fil aussi fin que possible ($0^{mm},1$), ayant pour longueur la hauteur du poreux et un peu plus large que la circonférence du poreux. On enveloppe bien le poreux avec cette toile et l'on réunit les deux bords opposés, en les cousant avec un fil de nickel *z* un peu fort (4 millimètres). Le fil doit avoir une longueur suffisante pour dépasser l'ouverture du bécher et servir de conducteur pour le courant. On fait ensuite glisser le fil et le poreux vers le haut de deux centimètres et l'on rabat la toile qui dépasse sous le fond de la cellule. On ne risque pas ainsi de percer le fond du bécher en y introduisant le

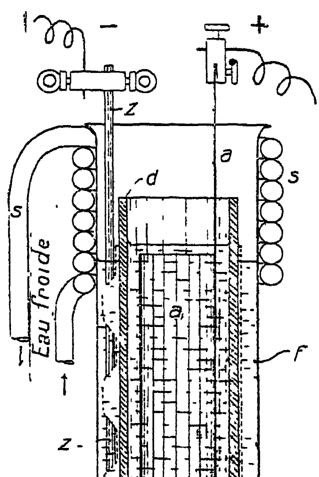


Fig. 64.

poreux. — Pour fabriquer l'anode, on découpe dans une feuille de plomb de 1 millimètre, une électrode qui a pour largeur le tour du

poreux et pour longueur les trois quarts de la hauteur du poreux, qu'on munit d'une patte d'un centimètre de large et de longueur suffisante pour permettre l'arrivée du courant. — On enroule cette lame de sorte qu'elle entre facilement dans le poreux.

On enroule autour du bécher, en commençant par le bord supérieur, plusieurs spires d'un tube de caoutchouc, pas trop mince (épaisseur $0^{cm},3$, diamètre extérieur 1 centimètre), qui recouvre environ le tiers du vase. Pour maintenir le caoutchouc en place, on introduit une ficelle entre deux spires consécutives, On remplit le vase poreux d'une solution saturée de soude, l'anolyte. On vérifiera que la solution soit effectivement saturée, car autrement, plus tard, on ne pourrait plus maintenir l'intensité initiale qu'en employant une F. É. M. considérable, ce qui provoquerait une élévation de température inadmissible du bain.

On met comme catholyte, dans l'espace entre la paroi du bécher et la cellule, une solution de 20 grammes de nitrobenzène et 5 grammes d'acétate de soude cristalisé (ou 3 grammes du sel fondu), dans 200 centimètres cubes d'alcool à 70 %.

On prépare aussi 50 centimètres cubes d'eau saturée d'acide sulfureux. On verse l'anolyte et le catholyte chauffés à environ 70°. On prendra suffisamment de solution de soude anodique pour que son niveau soit un peu plus élevé que celui de la solution de nitrobenzène. Il est bon de laisser le vase poreux rempli de la solution de soude quelque temps avant de commencer l'expérience, afin que les pores se remplissent.

On met le caoutchouc réfrigérant en relation avec un courant d'eau et l'on relève l'index du compteur. On ferme le circuit et l'on fait passer un courant de 16 à 20 ampères, jusqu'à ce que le compteur indique qu'on a utilisé le nombre de coulombs théoriquement nécessaires pour la réduction du nitrobenzène en azobenzène (équation (1) plus bas). — A partir de ce moment, on réduit l'intensité du courant au quart de sa valeur primitive et on le coupe au bout de cinq minutes. Ensuite, on retire le vase poreux, on verse la solution cathodique dans un erlenmeyer et l'on y fait passer un courant d'air, pendant un quart d'heure, pour oxyder l'hydrazobenzène formé en azobenzène. — Si les solutions ont été introduites préalablement chauffées, la chaleur dégagée par le passage du courant suffit à maintenir une faible ébullition dans la solution.

L'alcool distillé est en grande partie recondensé par le refroidissement. Il est bon en tout cas, de relever le niveau initial de la solution ca-

thodique et de le maintenir pendant l'électrolyse, par des additions convenables d'alcool à 96° Car si, pour une raison quelconque, la chaleur dégagée par le courant est trop considérable, et qu'à cause de cela l'alcool s'évapore trop vite, il peut arriver qu'une partie du nitrobenzène précipite et soit ainsi soustrait à la réduction.

La plus grande partie de l'azobenzène cristallise à l'état pur, après passage du courant d'air. On l'essore sur un entonnoir de Büchner et on le sèche entre des doubles de papier-filtre. On peut en récupérer une deuxième portion en diluant les eaux-mères avec de l'eau. Si cette portion dépose à l'état huileux, on l'ensemence avec un cristal. Ce produit récupéré est, après filtration, recristallisé dans un peu d'éther de pétrole, réuni avec le premier et pesé avec celui-ci.

D'après l'équation

$$2C^6H^5NO^2 + 8H^{\cdot} - 8\mathfrak{F} = C^6H^5N{=}NC^6H^5 + 4H^2O \qquad (1)$$

246 grammes de nitrobenzène exigent 8 $\mathfrak{F}$ ou 8 × 26,86 = 214,88 ampères-heures, pour être réduits en 182 grammes d'azobenzène. Le dégagement d'hydrogène sur la cathode de nickel apparaît presqu'exactement, après avoir employé le nombre de coulombs nécessaires, en théorie, pour réduire 20 grammes de nitrobenzène.

On calcule le rendement en courant et le rendement en produits, c'est-à-dire combien de nitrobenzène pour cent a été transformé en azobenzène. (P. F. 68°)

Expérience 70. Hydrazobenzène à partir de l'azobenzène ou plutôt du nitrobenzène *

Montage et bac d'électrolyse comme dans l'expérience 69

On envoie d'abord sous 16 à 20 ampères, à travers un électrolyte de composition identique à celui de l'expérience 69, la quantité de courant qui est théoriquement nécessaire pour réduire, d'après l'équation (1) (page 272), le nitrobenzène employé en azobenzène. On abaisse ensuite l'intensité du courant au quart, et l'on prolonge l'expérience jusqu'à ce qu'on ait fait passer, d'après l'équation (2), une quantité totale de courant suffisante pour réduire le nitrobenzène en hydrazobenzène. A la fin de ce deuxième stade de l'électrolyse, un faible dégagement d'hydrogène se produit et la solution devient de plus en plus claire.

D'après l'équation

$$2C^6H^5NO^2 + 10H^{\cdot} - 10\mathfrak{F} = C^6H^5NH - NHC^6H^5 + 4H^2O \quad (2)$$

246 grammes de nitrobenzène exigent $10\mathfrak{F} = 10 \times 26{,}86 = 268{,}6$ ampères-heures pour être réduits totalement en hydrazobenzène. Comme dans le deuxième stade de l'électrolyse, le courant n'est pas utilisé complètement pour la réduction, puisque, comme nous l'avons mentionné plus haut, il se dégage, en outre, un peu d'hydrogène, cette quantité de courant ne suffit pas. C'est pourquoi, après avoir employé celle-ci, on fait encore passer un demi ampère-heure sous 2 ampères, et pour diminuer l'action oxydante de l'oxygène de l'air, on refroidit l'électrolyte, en faisant ruisseler un courant d'eau froide sur le bécher, ce qui fait cristalliser l'hydrazobenzène (P. F. 131°).

Après avoir coupé le courant et enlevé le vase poreux, on essore rapidement le contenu du bécher, sur un entonnoir de Büchner, on le lave avec un peu d'eau contenant très *peu* (1) d'acide sulfureux, avec de l'alcool et, enfin, avec de l'éther de pétrole, puis on le sèche.

On emploie pour cela une grande fiole à filtration rapide, qu'on remplit au préalable d'environ 200 centimètres cubes d'eau et de quelques gouttes d'une solution de sulfure d'ammonium. Les eaux-mères diluées de cette manière, déposent une deuxième portion d'hydrazobenzène, qu'on isole de la même manière. — On pèse la totalité de l'hydrazobenzène et l'on détermine les rendements en courant et en substance.

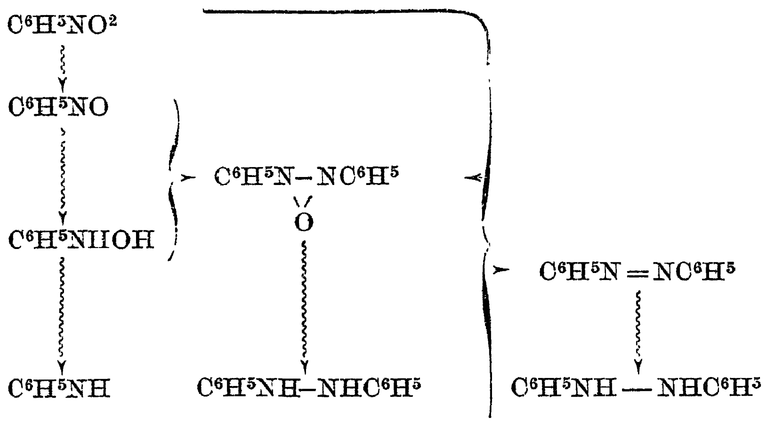
Explication. — La réduction purement électrolytique des dérivés nitrés aromatiques, se produit toujours de manière qu'il se forme d'abord le dérivé nitroso, ensuite l'hydroxylamine, et enfin l'amine. donc d'après

$$RNO^2 \rightarrow RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH^2$$

L'ensemble des autres produits de réduction, qui apparaissent à la cathode dans l'électrolyse, doivent leur naissance à une réaction purement chimique entre les produits primaires, on les appelle donc produits secondaires. Ces derniers ne sont pas toujours absolument les mêmes, mais diffèrent, suivant la composition de l'électrolyte (et avant tout, si celui-ci est acide ou alcalin) et suivant la nature de la cathode.

(1) On ne doit pas mettre trop d'acide sulfureux, sans quoi la réaction devient acide, la transformation en sulfate de benzidine se produit.

Dans nos expériences, nous sommes partis d'un catholyte neutre. Pendant le passage du courant, celui-ci devient alcalin, puisque nous employons un diaphragme. En solution alcaline, les phénomènes qui ont lieu dans l'électrolyse du nitrobenzène, sont résumés dans le schéma suivant :



Une flèche ⇝ indique qu'une substance naît d'une autre par réduction *électrolytique*, le signe {→ montre que la substance ou les substances sont formées par réaction purement *chimique* de deux substances.

D'après cela, le nitrobenzène est d'abord réduit en nitrosobenzène. Mais celui-ci, extraordinairement facile à réduire, est immédiatement transformé par le courant en phénylhydroxylamine. La réduction électrolytique ne va pas plus loin dans les conditions des expériences 69 et 70. Si malgré cela on n'obtient pas l'hydroxylamine comme produit définitif, cela vient de ce qu'elle réagit chimiquement avec le nitrosobenzène, avant d'avoir une concentration mesurable, d'après l'équation

$$C^6H^5NO + C^6H^5NHOH \rightarrow C^6H^5N \underset{\diagdown\diagup \atop O}{—} NC^6H^5 + H^2O$$

L'azoxybenzène formé est aussitôt réduit par le courant en hydrazobenzène. Mais de même l'hydrazobenzène n'apparaît pas tout de suite, parce que, tant qu'il reste du nitrobenzène non réduit, il réagit chimiquement avec celui-ci, d'après l'équation

$$3C^6H^5NH — NHC^6H^5 + 2C^6H^5NO^2 \rightarrow 3C^6H^5N{=}NC^6H^5$$
$$+ C^6H^5N \underset{\diagdown\diagup \atop O}{—} NC^6H^5 + 3H^2O$$

L'azoxybenzène qui se reforme ainsi est de nouveau réduit par le courant en hydrazobenzène, qui, de son côté, réagit de nouveau avec le nitrobenzène, de sorte qu'au total on a la réaction suivante :

$$2C^6H^5NH - NHC^6H^5 + 2C^6H^5NO^2 + 4H\cdot - 4F = 2C^6H^5N{=}NOC^6H^5 + 4H^2O$$

Tant qu'il existe du nitrobenzène non réduit dans l'électrolyte, il se forme de l'azobenzène ; ce n'est que lorsque tout le nitrobenzène a été employé que l'azobenzène est réduit en hydrazobenzène.

Expérience 71. Axoxybenzène à partir du nitrobenzène

Généralités. — L'azoxybenzène, formé par réaction chimique, à partir des produits de réduction primaire, le nitrosobenzène et la phénylhydroxylamine, subit la réduction ultérieure en hydrazobenzène et celles qui conduisent à l'azoxybenzène d'une façon peu considérable, lorsqu'il lui est possible de rester en solution et de prendre, par conséquent, une concentration plus considérable. La présence de l'alcool lui offre cette possibilité dans les expériences précédentes 69 et 70. Mais si on emploie pas d'alcool, on peut, dans des conditions convenables, obtenir aussi l'azoxybenzène, par réduction électrolytique du nitrobenzène.

Expérience. — Schéma de montage 27 (p. 270).

B Source de courant 12 à 14 volts.
AZ Compteur d'ampères-heures (page 29).
A Ampèremètre de 1 à 5 ampères.
V Voltmètre de 0 à 5 volts.
W Rhéostat (page 36).
T Cellule d'électrolyse *(fig. 65)*.

Dans un vase de pile cylindrique *g*, *figure 65* (hauteur 16 centimètres, diamètre 10 centimètres), on place un vase poreux *d*, d'environ 400 centimètres cubes (hauteur 20 centimètres, diamètre 6 centimètres, épaisseur 4 millimètres). A l'extérieur de ce dernier, se trouve une lame de plomb *a* (hauteur 10 centimètres, largeur 22 centimètres) cylindrique, munie d'une patte conductrice, qui sert d'anode. La cathode sert également ici d'agitateur ; elle se fabrique comme il suit :

On superpose deux grands morceaux de 6 × 9 centimètres carrés de toile de nickel à mailles fines, de manière qu'ils se recouvrent. On les coud ensemble avec un fil de nickel un peu fort, au milieu du petit côté

gique que possible, sans toutefois, naturellement, aller jusqu'à projeter le liquide hors du vase poreux.

Après avoir employé environ 21 ampères-heures, on coupe le courant et l'on relève les index du compteur. On verse le contenu du poreux dans un ballon et on entraîne à la vapeur, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus dans le distillat qu'une odeur tout à fait faible de nitrobenzène. L'huile qui reste est lavée avec de l'eau froide — dans laquelle elle se fige — recristallisée dans l'éther de pétrole et pesée, puis on détermine le rendement en courant et en produit.

D'après

$$2C^6H^5NO^2 + 6H^{\cdot} - 6F = 3H^2O + \underset{O}{C^6H^5N{-}NC^6H^5}$$

la réduction de 246 grammes de nitrobenzène en 198 grammes d'azoxybenzène (P. F. 36°) exigent $6 \times 26{,}86 = 161{,}16$ ampères-heures.

Expérience 72. Hydrazobenzène à partir de l'axozybenzène

PRINCIPE. — D'après le schéma de la page 274, l'azoxybenzène résulte d'une réaction secondaire, purement chimique, entre le nitrosobenzène et la phénylhydroxylamine, produits primaires de la réduction électrolytique du nitrobenzène en solution alcaline. En réalité nous aurions pu préparer l'azoxybenzène à partir du nitrobenzène, dans l'expérience 71, en n'employant pas d'alcool, qui le dissout, de manière qu'il se dépose aussitôt après sa formation et se trouve par là soustrait à toute influence ultérieure.

Dans la réduction électrolytique conduite d'après la méthode de l'expérience 69, l'azoxybenzène doit se former de la même manière. Mais il n'apparaît pas ici à l'état libre, il est décomposé parce que l'alcool existant le maintient en solution, pour subir la réduction cathodique qui donnera l'hydrazobenzène. Alors puisque, au moins, tant qu'il reste encore du nitrobenzène, il se forme exclusivement de l'azobenzène, on peut faire deux suppositions. L'azobenzène se forme soit d'une façon purement chimique, par réaction de l'hydrazobenzène, provenant de la réduction électrolytique de l'azoxybenzène, sur le nitrobenzène — opinion qui a été discutée plus haut — ou bien l'azoxybenzène est réduit directement par le courant en azobenzène. L'expérience suivante

montre que la première hypothèse est seule conforme aux faits ; elle prouve que si l'on part de l'azoxybenzène et qu'on réduit celui-ci en solution alcaline alcoolique, on n'obtient que de l'hydrazobenzène et pas d'azobenzène.

Expérience. — Schéma 27 (page 270).

B Source de courant 12 à 14 volts.
AZ Voltamètre à cuivre (page 23).
W Résistance réglable (page 36).
A Ampèremètre de 0 à 1 ampère.
T Bac d'électrolyse.

T est un bécher de 250 centimètres cubes. On y place un petit vase poreux qu'on entoure d'une électrode de Winkler en toile de platine. On choisit un poreux de dimensions telles, qu'en versant 90 centimètres cubes de liquide dans le compartiment externe, le panier soit complètement immergé. On introduit dans le poreux une petite lame de fer cylindrique, avec une patte conductrice, servant d'anode, qui plonge dans une solution aqueuse de soude (50 grammes d'eau, 40 grammes de NaOH). Le catholyte se trouvant à l'extérieur se compose de 80 centimètres cubes d'alcool, 6 centimètres cubes de cette lessive de soude et 2 grammes d'azoxybenzène. — Après avoir installé la cathode pesée du voltamètre à cuivre, on fait passer un courant d'une intensité de 0,2 ampère, aussi longtemps qu'il est nécessaire pour transformer les 2 grammes d'azoxybenzène en azobenzène. On coupe alors le courant et on repèse la cathode du voltamètre.

L'hydrazobenzène formé est ensuite transformé en benzidine. Pour cela, le catholyte est traité immédiatement par l'acide chlorhydrique concentré, chauffé une heure au réfrigérant ascendant, dilué avec un demi-litre d'eau et le liquide abandonné à lui-même. L'azoxybenzène non transformé qui se dépose est filtré, le filtrat acide est épuisé à l'éther pour obtenir le reste de l'azoxybenzène. On concentre la solution aqueuse qui reste, on alcalinise, puis on sépare par filtration la benzidine (P.F. 122°) déposée, on la sèche et on la pèse. On détermine ensuite le rendement en courant (environ 80 %) et l'on se rendra compte que le rendement en produit correspond à la transformation de la moitié de l'azoxybenzène, tandis que l'autre moitié reste inattaquée.

Cela provient de ce que nous n'avons employé qu'une quantité de

courant qui suffit, pour réduire totalement l'azoxybenzène utilisé dans ce travail en azobenzène, et, par conséquent, qui ne suffit qu'à en transformer la moitié en hydrazobenzène ; la réduction azoxybenzène hydrazobenzène exige même une quantité de courant double de la réduction azoxybenzène —> azobenzène.

Expérience 73. β-Phénylhydroxylamine à partir du nitrobenzène

PRINCIPE. — Comme nous l'avons déjà mentionné dans la préparation de l'azo et de l'hydrazobenzène, la réduction du nitrobenzène, par le courant, fournit très rapidement du nitrosobenzène, puis de la phénylhydroxylamine. La réduction ultérieure de l'hydroxylamine en aniline ne se fait pas avec une vitesse suffisante sur des cathodes de platine ou de nickel. En solution alcaline, sa réaction chimique avec le nitrosobenzène —> azoxybenzène se produit beaucoup plus rapidement, que sa transformation en paramidophénol en solution acide (en p. chloraniline dans l'acide chlorhydrique), de sorte que celle-ci prédomine ici. Tandis que la phénylhydroxylamine est très sensible aux bases et aux acides, elle est relativement stable dans les solutions qui ne présentent qu'une très faible concentration en ions OH′ ou en ions H˙. Ce fait lié à sa faible réductibilité sur une cathode de platine, permet de l'obtenir à l'état libre, quand on soumet le nitrobenzène à la réduction électrolytique en solution ammoniacale de chlorure d'ammonium.

Expérience. — Schéma de montage 27 (page 270)

Les lettres ont la même signification que dans l'expérience 72 (page 278). Seulement on emploiera ici un ampèremètre de 5 ampères.

Bac d'électrolyse : On place un vase poreux servant d'espace cathodique (5 centimètres de diamètre, 12 centimètres de haut), dans un bécher de 1 litre, on y verse 140 centimètres cubes d'une solution de 10 grammes de chlorure d'ammonium dans 60 centimètres cubes d'ammoniaque (poids spécifique 0,91) et 140 centimètres cubes d'alcool ; on dissout encore dans le catholyte 10 grammes de nitrobenzène. Dans l'espace extérieur, on met une solution (anolyte) de 200 grammes de sulfate d'ammonium dans 600 grammes d'eau.

La cathode est une électrode de Winkler en toile de platine de

55 centimètres carrés de surface, l'anode une feuille de platine cylindrique entourant le vase poreux. On installe, aussi bien dans l'espace cathodique que dans l'espace anodique, des serpentins de verre bien efficaces, qui, parcourus par un courant d'eau, doivent maintenir la température aux environs de 12°.

Après avoir installé la cathode préalablement pesée du voltamètre à cuivre, on commence l'électrolyse avec une intensité constante de 3,25 ampères, qu'on maintient une heure un quart, en même temps qu'un courant d'hydrogène barbotant dans le catholyte agite la solution.

Au bout de ce temps, on pèse la cathode du voltamètre, on verse la solution cathodique colorée en jaune dans un entonnoir à décantation, on l'épuise à l'éther, on lave rapidement à l'eau l'extrait éthéré, puis on évapore l'éther. Le résidu, fortement alcoolique, est placé dans un ballon à distiller sur un bain-marie, et évaporé à sec sous pression réduite dans une atmosphère d'hydrogène, à cause du peu de stabilité de la phénylhydroxylamine. On reprend le résidu par de la ligroïne, qui ne dissout pas l'hydroxylamine, on jette la masse sur un filtre et on la lave avec de la ligroïne. La substance blanche qui doit rester ici est la phénylhydroxylamine P. F. = 79°8. Le rendement en courant peut atteindre 40 %.

Outre la phénylhydroxylamine, il s'est encore formé de l'azoxybenzène, que l'on peut récupérer dans la solution ligroïnique. Pour cela, on l'alcalinise et on entraîne à la vapeur la ligroïne et le nitrobenzène non réduit. On arrose le résidu avec un demi-litre d'eau et on l'abandonne à lui-même. L'azoxybenzène, qui précipite alors, est filtré, séché et pesé. Le rendement en courant en cette substance s'élève à environ 17-18 %.

Expérience 74. Aniline à partir du nitrobenzène*

PRINCIPE. — La réduction électrolytique ultérieure de la β-phénylhydroxylamine, qui ne se produit qu'avec une vitesse très faible sur les cathodes de nickel et de platine, comme nous l'avons dit plus haut, est au contraire accélérée de telle sorte, sur des cathodes d'autre métaux — par exemple : zinc, plomb, étain, cuivre — qu'elle est réduite par l'hydrogène cathodique, avant d'avoir atteint une concentration qui permette aux réactions secondaires, dont nous avons parlé, de se produire. C'est pourquoi on pourra fabriquer l'aniline, à partir du nitrobenzène, sur des cathodes de ces métaux.

Expérience. — Schéma de montage 27 (p. 270)

Les lettres y ont la même signification qu'ici :

T, bac d'électrolyse, *figure 66*.

a anode, *b* cathode avec un conducteur *z* et vase poreux *d*, comme dans l'expérience 69, (page 270, *fig. 64)*. Mais on emploie ici un bécher un peu plus large (hauteur 18 centimètres, diamètre 9 centimètres), afin de pouvoir faire mouvoir de haut en bas un agitateur *r* dans l'espace cathodique, entre la paroi du bécher et celle du poreux. On fabrique cet agitateur avec un long fil de nickel ou une baguette de verre, que l'on courbe commodément autour du poreux, en formant un nœud et dont on courbe le bout qui reste normalement au plan de la boucle. Le poreux *d* est fermé par un bouchon de liège *k*, muni d'un tube de dégagement *i*, courbé à angle droit. On introduit la patte de l'anode dans une fente du bouchon qu'on mastique avec la paraffine.

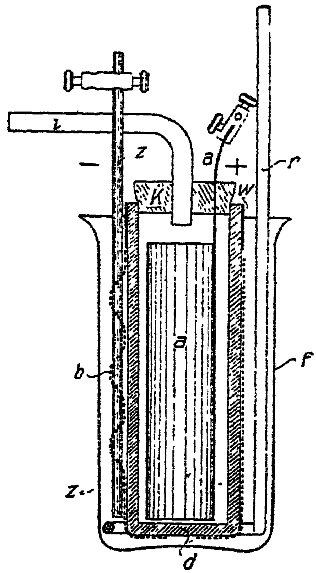


Fig. 66.

On entoure la partie du poreux qui sort du catholyte d'un ruban de chatterton enroulé solidement. Le tube *i* est relié par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc avec une tour d'absorption (*fig. 52, at* page 216).

Anolyte (dans le vase poreux) : acide sulfurique à 10 %.

Catholyte : 20 grammes de nitrobenzène dissous dans 35 centimètres cubes d'alcool et 400 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 6 %, plus 1 gramme de chlorure de zinc.

Après avoir relevé les chiffres du compteur, on fait passer le courant dont on maintient l'intensité à 16 ampères. On fait mouvoir l'agitateur de temps en temps au début, en tout cas chaque fois qu'on aperçoit un dégagement d'hydrogène visible à la cathode, et le plus fréquemment possible, vers la fin de l'opération. Si les solutions ont été introduites froides, la température monte vers 50 à 60°C.

Lorsqu'on a employé les deux tiers de la quantité de courant exigée pour la réduction totale, on réduit l'intensité à 10 ampères et l'on fait

passer le reste des coulombs nécessaires. On filtre ensuite le catholyte, on évapore l'alcool et l'on entraîne à la vapeur, après avoir alcalinisé la solution. On épuise le distillat à l'éther, on distille l'éther, après avoir séché la solution et on pèse le résidu d'aniline. (P. F.–8°, P. E. 184°).

D'après l'équation

$$C^6H^5NO^2 + 6H^\cdot - 6\mathfrak{F} = 2H^2O + C^6H^5NH^2$$

123 grammes de nitrobenzène exigent $6 \times 26{,}86 = 161{,}16$ ampères-heures, pour être réduits en 93 grammes d'aniline. On emploie ces données pour calculer le rendement en courant et en produit.

Explication. — Les métaux favorables à la formation d'aniline à la cathode sont particulièrement actifs, à l'état très divisé. C'est pourquoi nous avons additionné l'électrolyte de chlorure de zinc, qui fournit, par le passage du courant, un dépôt de zinc poreux à la cathode.

Quoique nous utilisions l'acide sulfurique comme anolyte, les ions Cl' de l'espace cathodique réussissent à y pénétrer pendant l'électrolyse par transport d'ion et à s'y décharger à l'état de chlore gazeux. Si l'on avait pas obturé l'ouverture du vase poreux et les pores de la partie qui émerge du liquide, le chlore serait venu en contact avec le catholyte, oxydant l'aniline et formant des produits colorés en brun et en vert. L'aniline ainsi fabriquée contient quelques pour cent de chloraniline.

E. ÉLECTROLYSE DES SELS FONDUS (1)

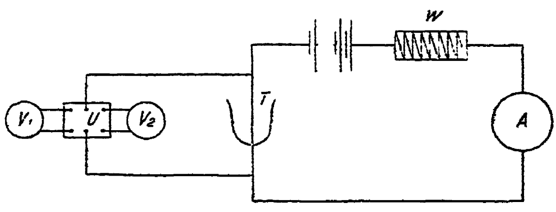
Généralités. — Dans l'électrolyse des sels fondus, nous employons du courant continu à basse tension, comme dans l'électrolyse des solutions aqueuses, parce qu'il s'agit là aussi de phénomènes électrochimiques. Mais en dehors de la partie de l'énergie électrique utilisée pour produire le travail chimique, la plus grande partie sert, en général, à fournir la chaleur nécessaire pour fondre les matières premières et les maintenir en fusion tranquille, c'est pourquoi nous emploierons ici un courant nécessairement beaucoup plus intense que dans les expériences précédentes. Pour ne pas avoir à employer une longueur trop considérable de gros câbles, on fait les électrolyses des sels fondus comme les électrothermies dont il est question au chapitre F, dans une pièce aussi voisine que possible de la salle des machines ou des accumulateurs, où est placé le grand tableau de départ S, décrit aux pages 4 et 8. Comme, dans certain des procédés exposés ici, il se dégage des gaz délétères, la pièce doit être pourvue d'une hotte tirant bien.

1er Problème. Électrolyse du chlorure de plomb fondu (2)

Expérience 75

Schéma de montage 28

B Source de courant 12-14 volts.
A Ampèremètre 200 ampères.
W Rhéostat (page 36).
U Commutateur à bascule (page 13).
V_1 Voltmètre de 2 à 10 volts.
V_2 Voltmètre de 0 à 3 volts.
T Cuve d'électrolyse (*fig. 67*).



La cuve d'électrolyse T est un grand four (3) de Muthmann, construit en tôle de cuivre épaisse (*fig. 67*, coupe). La cuve proprement dite forme

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.*, II, chap. XII, p. 462.
(2) *Princ. et Appl. de l'Elec.*, II, chap. XII, p. 473.
(3) Diamètre supérieur interne 7,5 centimètres, hauteur 5,5 centimètres.

un water-jacket, dont la paroi *a* est refroidie par un courant d'eau, qui entre par *i* et sort par i_1 et d'une pièce cylindrique rapportée *b*, à paroi unique. On enfonce dans celle-ci un crayon *k* de graphite-Acheson, de 18 millimètres d'épaisseur, entouré de fils d'amiante comprimé *d*. Le support maintient aussi la pince conductrice *s* du charbon inférieur, la cathode. L'anode *m*, qui a les mêmes dimensions que la cathode, est maintenue par un statif réglable *r*, fixé lui-même sur un deuxième support.

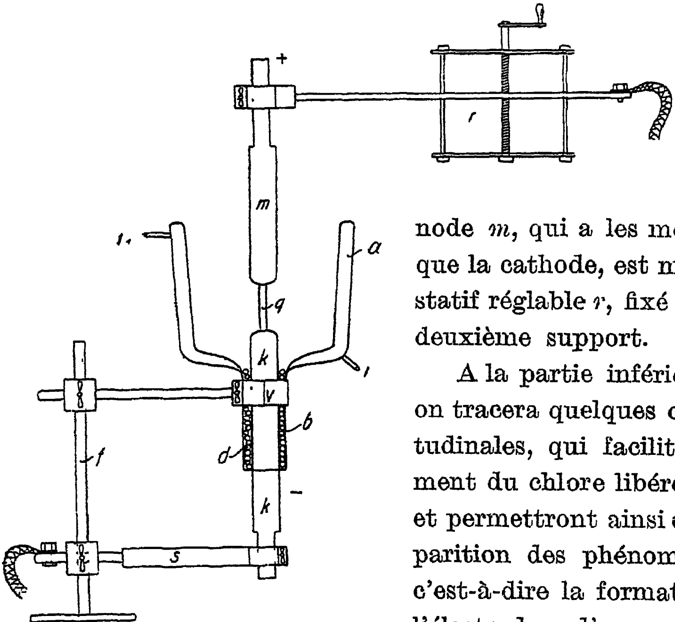


Fig. 67.

A la partie inférieure de l'anode, on tracera quelques cannelures longitudinales, qui faciliteront le dégagement du chlore libéré par électrolyse et permettront ainsi d'empêcher l'apparition des phénomènes anodiques, c'est-à-dire la formation, au bout de l'électrode, d'une couche gazeuse, espèce de *boursouflure*, *d'engelure*, nécessitant une forte surtension. On place ensuite sur la cathode, après en avoir bien nettoyé la surface, un petit crayon *q* de graphite Acheson de 35 millimètres de long et de 8 millimètres d'épaisseur, qu'on serre énergiquement entre les deux électrodes.

On fond ensuite à part, sur feu nu, dans un creuset de fer, une grande quantité de chlorure de plomb, pour l'agglomérer. Après refroidissement. on concasse la gâteau fondu en petits morceaux et on en remplit le four de Muthmann, de manière que le crayon de graphite soit complètement recouvert. Ensuite, on fait passer un lent courant d'eau dans la jaquette et l'on envoie un courant de 100 ampères, en veillant, par des additions de chlorure fondu, que le crayon de graphite incandescent soit complètement recouvert. Au bout de sept à dix minutes, le four est rempli d'une quantité suffisante de sel fondu et l'électrolyse peut commencer. On accélère un peu le courant d'eau, on relève

légèrement l'anode, puis on fait remonter le crayon de graphite en le heurtant avec une spatule de porcelaine et on l'enlève avec une pince. La réaction électrochimique commence aussitôt, c'est-à-dire que le plomb se dépose sur le charbon inférieur et que le chlore se dégage au charbon supérieur. On règle rapidement l'intensité du courant entre 80 et 100 ampères, en enfonçant l'anode, et, à l'aide du rhéostat, on la maintient aussi constante que possible, pendant toute l'expérience. On note également l'instant du début de l'électrolyse. L'anode doit plonger d'environ 2 centimètres dans le bain. Pour ralentir sa descente, on ajoute de temps en temps un peu du fondant.

Au bout d'une demi-heure, on coupe le courant en relevant l'anode et on laisse refroidir. On peut ensuite expulser la masse du four, au moyen de la cathode. On sépare mécaniquement le plomb du chlorure et on le pèse. Comme d'après l'équation

$$Pb^{\cdot\cdot} - 2F = Pb$$

26,86 ampères-heures peuvent déposer 103,45 grammes de plomb, le rendement en courant est

$$\frac{100 \times 26,86\,y}{103,45\,x}\ \%$$

où x est le nombre d'ampères-heures écoulées et y le nombre de grammes de plomb obtenu.

Explication. — Pendant l'électrolyse, on met en dérivation le voltmètre V_1 le moins sensible : il indique une tension de 8 à 10 volts. Immédiatement après avoir coupé le courant, on connecte les bornes avec le voltmètre sensible V_2 ; il indiquera une différence de potentiel de $1^v,3$ qui correspond à la tension de décomposition du chlorure de plomb. La comparaison de ces deux voltages, nous montre que la partie de beaucoup la plus grande de l'énergie électrique est utilisée pour le chauffage, donc pour *ri*.

L'eau de refroidissement (1) maintenue pendant l'expérience, produit une croûte de chlorure de plomb solide, qui recouvre complètement la paroi interne du four, de sorte que l'électrolyse du liquide fondu se fait en quelque sorte dans un récipient en chlorure de plomb solide. Dans l'industrie, on utilise le principe employé ici non seulement pour

(1) Le refroidissement est correct quand l'eau sort presqu'à ébullition.

l'électrolyse des sels fondus, mais on s'en sert toujours dans les procédés électrothermiques, lorsqu'on ne peut trouver, pour la cuve, aucune substance qui résiste à l'attaque de la masse fondue à la température de la fusion tranquille.

On peut munir le four, à sa base, d'un tube d'amiante, qui est fermé pendant l'expérience, au moyen d'un bout d'agitateur entouré d'amiante, ce qui permet de soutirer le plomb liquide. Un tel dispositif est indispensable pour une fabrication continue, nous nous en sommes passés ici, simplement parce que la quantité de plomb soutirée dans un essai de courte durée, ne permet pas du tout de juger du rendement en courant, car il reste relativement beaucoup de plomb dans le four.

Enfin, on n'oubliera pas de faire l'expérience sous une hotte tirant bien, à cause du chlore dégagé.

2e Problème. Fabrication du magnésium (1)

Principe. — Seule la combinaison du magnésium avec le chlore convient comme matière première pour sa fabrication électrochimique. Le chlorure de magnésium qui se dépose de ses solutions aqueuses, renferme toujours de l'eau de cristallisation, comme par exemple : $MgCl^2.6Aq$. Par chauffage jusqu'à environ 180°, il perd 4 Aq ; les dernières molécules d'eau ne s'en vont pas à plus haute température sans provoquer une transformation considérable en sel basique ou en oxyde, d'après les réactions

$$MgCl^2 + H^2O \rightleftharpoons MgCl(OH) + HCl$$
$$MgCl(OH) \rightleftharpoons MgO + HCl$$

Mais on peut y remédier, comme ces équations nous l'enseignent, en effectuant la déshydratation dans un courant de gaz chlorhydrique ou en présence de chlorure d'ammonium qui, à la température à laquelle l'influence de la vapeur d'eau devient importante, se volatilise en se dissociant : $NH^4Cl \rightleftharpoons NH^3 + HCl$. Il est nécessaire, pour que cette action du chlorure d'ammonium soit vraiment efficace, qu'il y en ait au moins 1 molécule par molécule de $MgCl^2$. Il agit aussi ici en diminuant la température de la déshydratation.

Le chlorure de potassium jouit de la même propriété. C'est pour-

(1) *Princ. et Appl. de l'Élec.* II, chap. XII, § 3, p. 493.

quoi, ainsi que pour d'autres raisons que nous exposerons plus tard, on préfère employer la carnallite KCl, $MgCl^2$ 6Aq, au lieu du chlorure de magnésium pur, comme matière première, pour la préparation du magnésium. Elle fond (1) sous la pression atmosphérique, à une température inférieure à 160°, en donnant un mélange de KCl et $MgCl^2$ 2Aq, dont la déshydratation ultérieure totale se fait à une température beaucoup plus basse que celle du chlorure de magnésium pur. En chauffant avec prudence, on peut effectuer la déshydratation, sans hydrolyse appréciable.

La carnallite, aussi bien la carnallite naturelle que celle qui provient de la cristallisation industrielle d'une solution de carnallite brute, contient en général une certaine quantité de sulfate. Par électrolyse ignée, celui-ci réagit avec le magnésium, d'après l'équation

$$Mg + MgSO^4 \rightarrow 2MgO + SO^2$$

et les pellicules de MgO qui prennent ainsi naissance, empêchent les petites gouttes de magnésium fondu, déposées par le courant, qui nagent dans l'électrolyte, de se réunir en gros globules. Comme on ne veut fabriquer le magnésium qu'à l'état massif, il faut éliminer les sulfates de la carnallite. On y arrive en chauffant au rouge clair le mélange salin, après déshydratation, en y saupoudrant un peu de charbon de bois, de sciure ou analogues. On facilite encore beaucoup l'agglomération du magnésium déposé par addition d'un peu de fluorine, qui augmente énormément la tension capillaire de la masse fondue et par conséquent facilite beaucoup sa séparation du métal fondu.

Expérience 76

D'après ce que nous venons de dire, l'électrolyse doit être précédée d'une préparation soigneuse de l'électrolyte.

a) DÉSHYDRATATION ET PURIFICATION DE LA CARNALLITE

Comme la carnallite brute contient beaucoup de chlorure de sodium, qui, en diminuant le poids spécifique, ferait remonter le magnésium à

(1) En se décomposant immédiatement car la carnallite est instable en présence de sa solution aqueuse. Le système eau-carnallite est incongruent : Le point figuratif de la carnallite se trouve dans le champ d'existence du KCl pur. Vers. 170 à 180°, c'est $MgCl^2$ 2 Aq l'hydrate stable du sel de magnésium. *(N. du T.)*

l'anode et par conséquent abaisserait le rendement en courant, il est préférable d'utiliser de la carnallite de Stassfurt, purifiée par cristallisation, qui contient relativement peu de sulfate. On en fond d'abord à peu près 1 kg. 1/2 dans un creuset de fer. La masse fondue dégage d'abord abondamment de la vapeur d'eau et se solidifie progressivement. En agitant énergiquement avec une spatule de porcelaine épaisse ou en fer brillant, on transforme le liquide en une masse friable, aussi sèche que possible, qui se compose de KCl et $MgCl^2.H^2O$. Au bout d'une heure et demie environ, on en a obtenu 1 kg. 2, qu'on emmagasine, après refroidissement, dans une boîte sèche, en fer-blanc, fermant bien. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce qu'on ait 2 à 3 kilogrammes de matière. Pour achever la déshydratation, on en remplit un grand creuset de graphite que l'on chauffe lentement, sur un feu de charbon. Le mélange salin fond et perd encore de l'eau en bouillonnant. Il faut éviter de trop remplir le creuset, pour ne pas que l'écume déborde. Si la masse fondue ne s'élève pas beaucoup, on rajoute de la matière première, jusqu'à ce que la plus grande partie du creuset soit remplie d'un liquide en fusion tranquille. On ajoute encore 1 à 2 % de son poids de spath fluor pulvérisé, on couvre le creuset et on laisse la température monter au rouge clair. On y délaye alors 10 grammes de poudre de charbon de bois, avec une baguette de graphite Acheson, on laisse le liquide s'éclaircir de nouveau, on en prélève un échantillon et on y recherche le sulfate. S'il y en a encore, on rajoute du charbon de bois. Quand tout le sulfate est éliminé et que la masse fondue est restée une heure au rouge, pour se clarifier complètement, on enlève le creuset du four, et on coule le liquide fondu, après avoir débarrassé sa surface de l'écume qui s'y trouve, si cela est nécessaire, et en rejetant sur le sol la magnésie contenue dans les boues. Si l'on se propose de commencer immédiatement l'électrolyse, on verse tout de suite la masse dans le creuset d'électrolyse ; dans le cas contraire, on la coule sur une lame de fer bien graissée, on brise la masse quand elle est presque froide et on l'emmagasine dans une boîte fermant bien, jusqu'au moment de l'électrolyse.

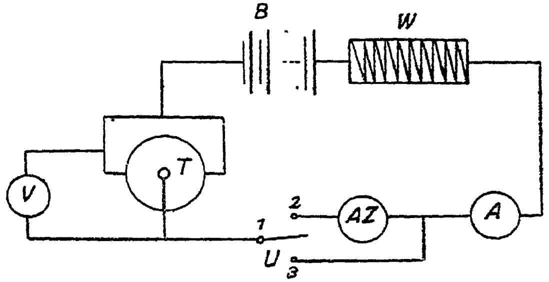
Pour pouvoir employer le creuset de graphite à d'autres expériences, il faut le préserver du contact de l'air, après avoir jeté les boues qui y restent. Pour cela on le pose sur une lame de fer épaisse, et on le coiffe d'un vase d'émail ou d'un grand bécher, dont on recouvre le bord inférieur d'une couche épaisse de sable sec. Si l'on omet cette précaution, le

chlorure de magnésium qui reste adhérent au creuset, attire l'humidité de l'air ; la solution qui se forme ainsi pénètre dans la paroi du creuset, qui éclatera alors au prochain chauffage.

b) Électrolyse de la carnallite

Schéma de montage 29

B Source de 12 à 14 volts.
W Rhéostat (page 36).
A Ampèremètre 200 ampères.
V Voltmètre jusqu'à 10 volts.
AZ Compteur AH, 20 à 200 ampères.
U Commutateur (S 13).
T Cuve d'électrolyse *(figure 68)*.



Une marmite en fonte *k* de 10 centimètres de haut et de 10 centimètres de large reçoit l'électrolyte et sert en même temps de cathode. Pour faire arriver le courant, on entoure le bord supérieur — après avoir soigneusement décapé à la lime la surface du fer — de deux bandes semi-circulaires en cuivre épais, de 0,5 à 1 millimètre. On réunit solidement ces bandes par deux serre-lames *s s*, et on les comprime fortement contre le creuset, comme une frette. Le creuset *k* repose sur le bord supérieur d'un four *c* (hauteur 36 centimètres, diamètre 14 centimètres) en tôle, par l'intermédiaire des arêtes inférieures *b b* de ses lames de cuivre, introduites dans

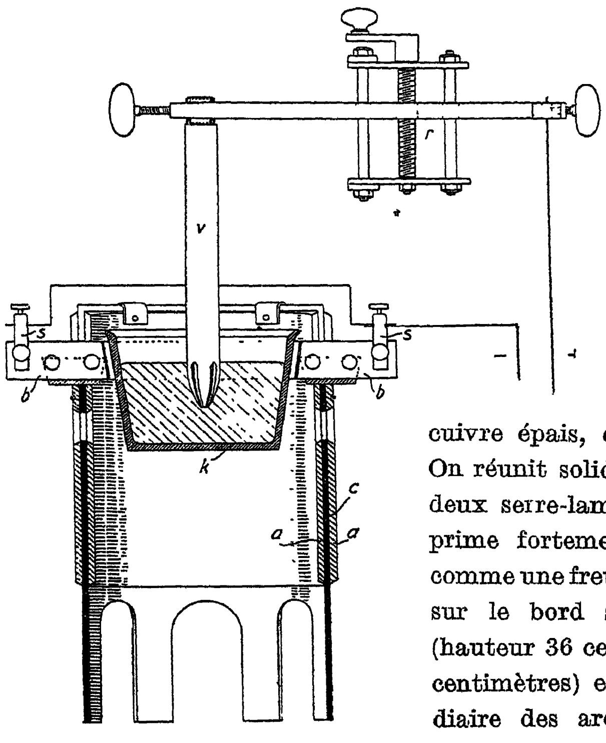


Fig. 68.

deux encoches. Ce four est revêtu de carton d'amiante extérieurement et intérieurement. On découpe plusieurs ouvertures à sa partie inférieure, pour faire passer les tuyaux de gaz et d'air comprimé des brûleurs placés sous le creuset. On emploie un grand Méker, dont l'arrivée de gaz est soudée à un bout de tuyau de plomb, de sorte que la jonction avec le tuyau de caoutchouc puisse se faire à l'extérieur du four. Si l'on emploie immédiatement le mélange salin fraîchement déshydraté encore fondu, il suffit de le maintenir au rouge clair, vers 700 à 750°, avec *un* seul brûleur ; mais s'il faut d'abord fondre les sels refroidis, on s'aidera d'un deuxième brûleur, et, bien entendu, l'on maintiendra le creuset couvert pendant la fusion. A cause du fort dégagement de chlore développé par l'électrolyse, le four et le creuset doivent être placés sous une hotte tirant bien.

Quand la masse fondue a atteint le rouge clair, on enfonce, au moyen d'un support réglable *r*, l'extrémité inférieure cannelée d'un crayon de charbon *v*, de 25 millimètres d'épaisseur, servant d'anode, ce qui ferme le circuit du courant, qui traverse le grand rhéostat W (v. le *schéma du montage*) et l'ampèremètre A. Au début, le commutateur U relie d'abord *1* et *3*, de sorte que le courant ne traverse pas le compteur.

L'intensité initiale doit s'élever à 100 ampères. L'électrolyte se recouvre d'abord d'une écume avec de fines bulles, au moment où l'eau qui existe encore se décompose. Au bout de quelque temps, dix à vingt minutes en général, l'électrolyte semble se clarifier, sa surface devient nette, et de grosses bulles de chlore se dégagent à l'anode. On intercale alors le compteur AZ. en reliant *1* et *2* par le commutateur U, on règle l'intensité entre 120 et 130 ampères, ce qui élève le voltage aux bornes à environ 8 volts et on utilise au total 180 à 200 ampères-heures par kilogramme de sel fondu. Pendant l'électrolyse, une demi-heure environ après la mise en route de la plus grande intensité, des globules isolés de magnésium commencent à monter à la surface, tandis que la plus grande partie du métal reste au fond et sur les parois du creuset. On puise avec précaution les globules qui surnagent, à l'aide d'une petite cuillère en tôle mince bombée et ficelée à une tige de verre, afin que le métal n'aille pas rebrûler à l'anode. On a soin de ne pas agiter la masse en fusion dans cette opération. Les gouttes de magnésium fondu sont réunies dans une capsule de fer.

Pour terminer l'électrolyse, on relève l'anode hors du liquide. On

agite bien celui-ci avec une tige de verre préalablement chauffée, sans éteindre le brûleur, pour détacher le magnésium des parois du creuset. On réunit le plus possible les nombreuses gouttelettes isolées du métal. en gros globules, et on retire aussi complètement que possible ces sphérules, qui se distinguent très bien sur la masse incandescente. On verse ensuite le liquide en fusion sur une lame de tôle dont les bords sont recourbés. Après refroidissement, on concasse la masse, et en triant les morceaux, on récupère encore de nombreux sphérules de magnésium, qui s'y trouvaient divisés. On lave le magnésium obtenu à l'eau et à l'alcool, on le sèche rapidement : et, d'après son poids, les indications du compteur d'A-H et du voltmètre, on détermine les rendements en courant et en énergie. Si l'on veut agglomérer ce magnésium, on y arrive facilement en le fondant dans un petit creuset de graphite, bien fermé, sur un ou plusieurs gros brûleurs de Teclu.

Explication. — En travaillant bien, cette méthode donne un rendement en courant d'environ 50-58 % en magnésium. Les pertes proviennent, d'un côté, de ce qu'une partie du magnésium déposé se retransforme à l'anode en chlorure de magnésium, et de l'autre de ce qu'une quantité considérable de magnésium finement divisé est soustraite par le sel fondu à la séparation mécanique. Cette quantité est à peu près la même pour une même masse de fondant, à une température déterminée. L'indication donnée plus haut d'employer 180-200 ampères-heures pour 1.000 grammes d'électrolyte, conduit à le traiter pour les deux tiers de sa teneur en magnésium. On ne peut pas aller plus loin sans avoir une diminution bien plus grande du rendement, à cause de la précipitation simultanée du potassium. Si l'on veut travailler avec de meilleurs rendements en courant, il suffit de maintenir au bain une teneur constante en magnésium, en rajoutant, de temps en temps, du chlorure de magnésium anhydre. En travaillant de cette manière pendant un temps plus long, le rendement en courant du magnésium s'élève facilement à 75 %. L'emploi de chlorure de magnésium pur n'est pas à recommander, car son point de fusion est près de 708° et sa volatilité n'est pas négligeable. Le chlorure de potassium diminue la volatilité et abaisse le point de fusion.

Dans la méthode de travail décrite plus haut, il importe, pour le rendement en courant, de connaître la température exacte. Le point

de fusion du magnésium 638°, détermine la limite inférieure. Si celle-ci n'est pas atteinte, le métal se dépose en masses poreuses retenant du sel fondu. La limite supérieure est déterminée par la température de 850°, à laquelle déjà apparaît un « effet anodique » déjà important, qui provoque une utilisation insuffisante du charbon par le liquide fondu; auquel, au-dessus de 900° s'ajoute encore le risque que le magnésium s'allie à une forte proportion de fer. A l'intérieur de ces limites, on maintiendra la température du bain beaucoup plus près du point de fusion du magnésium, ce qui facilite encore sa réunion en grosses gouttes, parce que la recombinaison du magnésium avec le chlore anodique croît avec la température. L'expérience indique qu'une température de 700 à 750° convient parfaitement. Le chef des travaux fera bien, avant de pouvoir apprécier la température exacte, par l'intensité du rouge de l'incandescence, de surveiller d'abord la fabrication du magnésium, au moyen d'un thermo-couple Le Chatelier, enfoncé dans un tube de porcelaine, et plongé à l'intérieur de la masse fondue.

3e Problème. Fabrication de l'aluminium (1)

PRINCIPE. — La fabrication de l'aluminium par électrolyse, consiste à décomposer par le courant, l'alumine dissoute dans la cryolite fondue $3NaF, AlF^3$, en aluminium et oxygène. Pour l'électrolyse, on emploie du courant continu, 200 ampères sous 12 à 14 volts ; pendant la fusion, on peut évidemment utiliser du courant alternatif.

Expérience 77

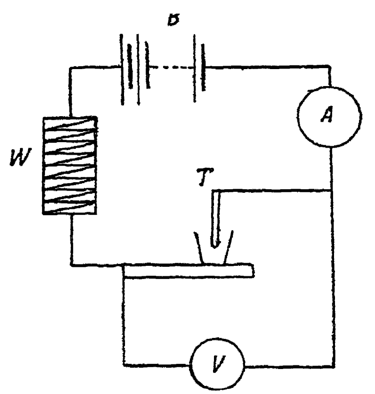


Schéma de montage 30

B Source de courant 36-42 volts.
A Ampèremètre 500 ampères.
V Voltmètre 50 volts.
W Rhéostat.
T Appareil d'électrolyse (*fig. 71*, page 297).

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.* II, chap. XII, § 2, page 481.

Pour faire la fusion, on se sert d'un creuset de charbon artificiel (hauteur $10^{cm},5$, diamètre supérieur extérieur 12 centimètres, diamètre intérieur 9 centimètres, épaisseur de la paroi 18 millimètres), que l'on installe sur le bloc de charbon décrit page 297, *figures 70* et *71* et qu'on entoure de pierres et de sable. Il forme en même temps la cathode. Comme anode, on emploie un crayon de charbon de $3^{cm},2$ de diamètre, qu'on peut introduire dans le creuset, au moyen d'un dispositif réglable, *figure 71* (page 297).

On pince entre le charbon réglable et le fond du creuset un crayon petit et mince de charbon de lampe à arc, et on y fait passer un courant de 200 à 300 ampères. Le petit crayon doit être porté au rouge blanc. La différence de potentiel qu'il supporte dépend de ses dimensions et de sa résistance spécifique. Si l'on ne dispose pas comme source d'une génératrice à voltage variable, il faut employer un rhéostat dans cette expérience.

On recouvre le crayon incandescent de cryolite jusqu'à ce que les deux tiers soient remplis du sel fondu et on y ajoute encore environ 10 grammes d'alumine, en mélangeant bien. (Cette fusion peut aussi se faire dans l'arc électrique).

Quand tout est fondu, on relève un peu l'anode, ce qui fait remonter la résistance de charbon (on l'enlève avec une pince) et l'électrolyse commence. On fait passer un courant de 200 ampères, la différence de potentiel entre l'anode et la cathode sera d'environ 8 volts. Quand tout est ainsi disposé, on doit observer à l'anode des petites flammes bleues produites par la combustion de l'oxyde de carbone.

Il est essentiel, pour réussir l'expérience, de rajouter de l'alumine au bain, à des intervalles de temps déterminées. Admettons donc que l'expérience va durer une heure et demie, sous 200 ampères, qu'on emploiera par conséquent 300 ampères, pouvant déposer théoriquement 100 grammes d'aluminium en chiffres ronds.

$$Al^{\cdots} - 3\mathfrak{F} = Al$$

qui nécessitent 190 grammes d'Al^2O^3. L'expérience a montré qu'on peut compter, dans les cas les plus favorables, sur un rendement en courant de 50 %, au moins, avec les dimensions réduites que nous avons prises ici, de sorte que nous aurons assez avec 100 grammes d'Al^2O^3. Comme au début nous en avons mis déjà 10 grammes, nous en rajouterons 10 grammes toutes les dix minutes, en agitant bien chaque fois.

Si l'on avait introduit d'un seul coup, au début, toute l'alumine, on aurait bien observé une électrolyse tranquille, mais à la fin de l'opération, on n'aurait pas trouvé de régule d'aluminium. Au contraire, la cathode semble alors fortement rongée, et l'on y trouve, après refroidissement, une masse noire foncée, dans laquelle le métal existe à l'état très divisé. Il est vraisemblable que le fondant, trop riche en alumine, a un poids spécifique trop fort, de sorte que l'aluminium bondit vers le haut, immédiatement après sa mise en liberté et vient rebrûler à l'anode. En ce cas, tout au début, on peut bien apercevoir des petites flammes d'oxyde de carbone à l'anode, mais plus tard, on ne les voit plus.

Au contraire, si l'on n'a pas du tout ajouté d'alumine au bain, si celui-ci se compose exclusivement de cryolite, l'effet appelé anodique apparaît ; c'est-à-dire qu'une résistance prend naissance à l'anode et ne permet au courant de basse tension que de passer avec une intensité plus faible. Et si l'on revient à l'intensité initiale, plus élevée, en forçant le voltage, un arc électrique prend naissance, en provoquant, par des surchauffes locales, une abondante volatilisation de la cryolite.

C'est pourquoi on procède en n'ajoutant, au début, qu'une petite quantité d'alumine, et le reste seulement au cours de l'électrolyse, au fur et à mesure que l'alumine disparaît par décomposition électrochimique. Comme on ne connaît pas tout d'abord le rendement en courant, c'est-à-dire la quantité d'Al^2O^3 décomposée dans l'unité de temps, il n'est pas très facile de régler correctement l'addition d'Al^2O^3. Il est préférable d'ajouter l'alumine trop lentement que trop vite ; un manque d'alumine se reconnaît aussitôt, par effet anodique, dont on peut se débarrasser par une brève interruption du courant et délayage de Al^2O^3.

On ne s'astreindra pas à maintenir rigoureusement l'intensité indiquée plus haut. En lui attribuant cette valeur, on a surtout en vue de maintenir le bain liquide, sans trop grande surchauffe. Comme on l'a dit, on peut être sûr que l'expérience marche bien quand on voit continuellement s'élever à l'anode une couronne brillante de petites flammes d'oxyde de carbone.

F. PROCÉDÉS ÉLECTROTHERMIQUES (1)

Généralités. — Dans ces expériences, le four électrique permet de produire, au moyen du courant, les hautes températures auxquelles se passent, soit certaines réactions particulières : par exemple la formation du carbure, soit des réductions d'oxydes fondus de métaux ou de métalloïdes, à points de fusion élevés. Dans les exercices pratiques que nous envisagerons, nous ne considérerons, parmi les différentes manières possibles de transformer l'énergie électrique en chaleur, que le chauffage à l'arc (2). Pour obtenir une haute température, on doit disposer d'un courant électrique de puissance correspondante. La puissance est définie par le produit du voltage, par l'intensité du courant. Par conséquent, au point de vue de la chaleur produite, il est tout à fait indifférent de travailler à haute tension et faible intensité, ou à basse tension et forte intensité, si leur produit reste le même.

Mais il s'agit, afin d'atteindre une température aussi élevée que possible, avec une quantité d'énergie forcément limitée par l'installation, de concentrer cette puissance dans un espace le plus petit possible. C'est l'arc à basse tension et grande intensité qui remplit le mieux cette condition.

Pour chauffer électriquement les substances solides à point de fusion élevé, on utilise, en général, la masse fondue elle-même, comme électrode, de sorte que l'arc passe directement de l'électrode opposée sur la masse servant à la fois de résistance chauffante. Même en ce cas, des arcs de 100 volts seulement ne sont pas avantageux. Ils produisent des surchauffes locales, et surtout il est impossible de maintenir un arc à haute tension continuellement sur le fondant ; ou plutôt, l'arc saute facilement sur la paroi du creuset, de sorte que la masse fondue n'absorbe seulement qu'une partie de l'énergie dépensée. Car même un creuset non conducteur à la température ordinaire, ainsi que l'air

(1) *Princ. et Appl. de l'Elec.* II, chap. XIII, p. 300.

(2) En réalité, on a déjà employé le four à résistance dans les fusions qui ont précédé les électrolyses des expériences 75 et 77 ; quand, au début, on cour-circuitait les électrodes par un crayon de graphite que le courant portait à l'incandescence. *(N. du T.)*

rempli des vapeurs qui surmontent le fondant, pourront prendre une conductibilité considérable aux températures élevées atteintes ici. L'erreur fréquente, dans les expériences de fusion au four électrique, est l'emploi d'une tension trop élevée. Une tension de 36 à 42 volts est celle qui convient le mieux. Comme une puissance de 12 à 15 kilowatts est plus que suffisante, spécialement pour des recherches de laboratoire, on n'a donc pas besoin d'intensités supérieures à 300 à 500 ampères.

Dans la technique, on transporte le courant en général sous forme de courant alternatif à haute tension, parce qu'il n'exige que des câbles de faible section, pour être amené du lieu de production à l'endroit d'utilisation. La haute tension se transformant plus aisément et à meilleur compte, en courant alternatif qu'en courant continu, on tâchera toujours d'effectuer une fusion avec du courant alternatif. Dans l'organisation prévue du laboratoire, nous avons supposé qu'il existe une liaison avec le réseau urbain. Si la ville a du courant continu, nous sommes réduits à travailler avec la batterie, à cause de sa tension trop élevée, dans le cas où l'on a pas prévu de groupe convertisseur de puissance correspondante. Mais si le secteur est équipé en courant alternatif, on peut aussi travailler directement sur celui-ci, en s'aidant d'un transformateur ; on doit seulement se préoccuper de savoir si le courant est amené jusqu'au laboratoire, pour une puissance de 15 K.-W. (donc avec des câbles de 150 ampères, sous 110 volts).

Comme il ne s'agit que d'une opération électrothermique, il nous est théoriquement indifférent d'avoir du continu ou de l'alternatif pour le chauffage. Mais pratiquement il y a une différence. Lorsque nous utilisons directement le courant alternatif du secteur à travers un transformateur, l'expérience peut se poursuivre pendant un temps quelconque, tandis qu'avec le courant continu de la batterie, nous sommes arrêtés quand sa charge est épuisée. Si l'on ne veut pas être limité par le temps, même avec le continu, il faut avoir un convertisseur transformant le courant de la ville. Sans doute cette différence ne joue aucun rôle dans nos travaux pratiques, puisque ceux-ci ne réclament jamais qu'une durée, pour laquelle une batterie, fraîchement chargée, de 42 éléments de 300 ampères-heures, suffit amplement ; mais le travail est, en général, plus agréable avec le courant continu, que celui-ci vienne de la batterie ou d'un convertisseur, parce que malgré les oscillations considérables de l'intensité, la tension est beaucoup plus constante que

le voltage efficace de l'alternatif que l'on prend au transformateur.

On fait toujours construire le four électrique, *figures 69* à *71* par les étudiants, au moyen des quelques matériaux qu'il comporte. Cela se fait de la manière suivante : On pose sur quelques briques de terre réfractaire une planche de bois carrée, de 5 centimètres d'épaisseur et de 70 centimètres de côté, ou de préférence une plaque de grès ou de terre réfractaire de mêmes dimensions (*h* dans les *figures 69* et *71*). A chacun des quatre coins de la planche, on visse un tirant de fer *e*, d'un centimètre d'épaisseur et de 68 centimètres de long, fileté et muni de deux écrous *m m*. Sur cette planche, on pose d'abord deux couches de briques réfractaires (*s*, *figure 71*), puis, par-dessus celles-ci, un bloc de graphite Acheson *k*, ayant la forme de la *figure 70*. Il a 6 centimètres d'épaisseur,

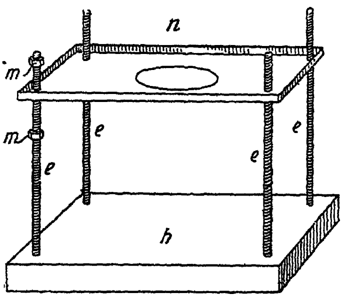


Fig. 69

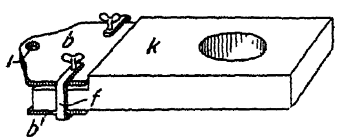


Fig. 70.

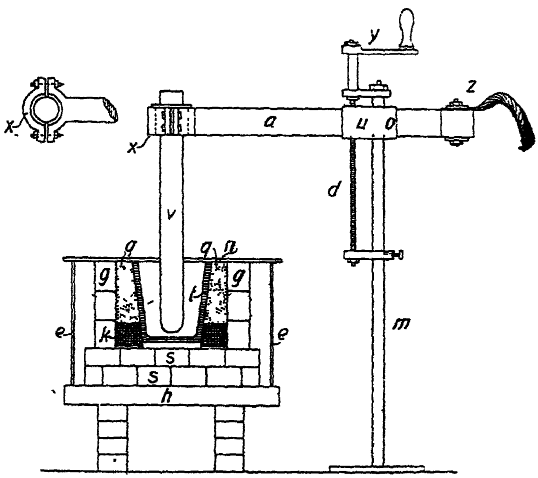


Fig. 71.

20 centimètres de large, 36 centimètres de long ; il est perforé au centre d'un trou conique vers le bas, de $11^{cm},5$ de diamètre supérieur. On enfonce dans ce bloc, en tournant légèrement, un creuset *t* de charbon ou de plombagine et l'on obture tous les vides entre la plaque et le creuset, avec de la poudre de graphite. Sur l'un de ses petits côtés, la plaque est un peu plus mince. On y applique deux lames de tôle *b*, épaisses maintenues par des étriers *f* à vis de serrage. La lame supérieure est munie d'un trou dans lequel on passe une grosse vis à écrou, pour attacher le câble. Ensuite, on entoure le creuset de briques réfractaires et l'on remplit l'espace intermédiaire *q* de sable ou de terre réfractaire, qui

sert de calorifuge. Après quoi on visse un écrou *m* sur chacun des tirants. Ces écrous servent à soutenir une lame de tôle *n* épaisse, carrée, de 52 centimètres de côté. Celle-ci porte 4 trous, un à chaque coin, de sorte que les 4 tirants puissent juste passer. On descend aussi bas que possible les écrous inférieurs de sorte que le trou central de la lame se pose exactement sur l'ouverture du creuset et l'on visse solidement les 4 autres écrous. On relève les bords de la tôle sur 4 centimètres, en formant une cuvette qui peut recevoir les substances à fondre. En outre, dans l'opération, le couvercle de tôle doit retenir la portion du liquide qui tend à se volatiser du creuset, et l'y renvoyer le plus possible. Quoiqu'on puisse aussi se tirer d'affaire sans couvercle, il est bon de ne pas s'en passer pour habituer l'étudiant à tirer le meilleur profit possible de la matière première.

Le four, qu'on vient de décrire, est placé sous un support réglable voir *figure 71*, qui permet d'enfoncer l'électrode de charbon *v*, exactement au milieu du creuset. Les fabriques fournissent des charbons d'épaisseur déterminée, pour les intensités à employer. Dans les expériences de courte durée, comme celles du laboratoire, on peut les surcharger d'au moins 25 %. Les creusets doivent avoir des dimensions en rapport avec l'électrode de charbon. A ce point de vue, les données suivantes ne sont évidemment valables que pour des expériences : l'épaisseur du fond du creuset doit avoir deux ou trois fois, et l'ouverture supérieure, trois à quatre fois le diamètre de l'électrode de charbon.

Le support réglable peut avoir différentes formes. Celui de la *figure 71* consiste en une tige de fer verticale *m*, de 3 centimètres d'épaisseur, avec un bras horizontal en fer *a*, de section carrée de 5cm,2 de côté, soutenant l'électrode. Il possède deux ouvertures en *o* et *u* ; *o* est lisse et sert de guide, *u* est filetée. Dans cette dernière ouverture *u*, on introduit une vis *d* filetée sur une tige de 16 millimètres d'épaisseur. On peut la faire tourner au moyen d'une manivelle *y*, munie d'une manette en bois ; ce qui permet d'élever et d'abaisser le bras portant l'électrode. Le bras possède une pince à électrode *x*, dessinée à gauche, dont la figure rend la construction compréhensible. En y insérant des bagues de laiton, on peut utiliser des électrodes de différents diamètres. (On peut ici aussi se servir de l'écrou en graphite, décrit page 299 et représenté en *d* dans la *figure 72)*. A droite, en *z*, on fixera solidement, avec une vis à écrou, l'éclisse du conducteur.

Le support de la *figure 72* est moins coûteux et suffisant pour nos besoins. Il se compose d'une tige de fer verticale *m* (d'environ 160 centimètres de longueur), portant au sommet une traverse en fer *a*, avec deux poulies. Un câble de fer roule sur ces poulies, l'électrode étant suspendue à l'une des extrémités et le contre-poids *g* à l'autre. L'électrode est attaché ici à une douille de fer *g* ou mieux, de cuivre.

Pour pouvoir tenir avec la même douille des électrodes de différents diamètres, on y introduit un cylindre de graphite Acheson *d*, passant à frottement doux, qu'on fixe solidement, avec des vis latérales. Comme on le voit dans la section longitudinale dessinée à droite, dans la *figure 72*, le cylindre porte un trou cylindrique fileté *f*, dans lequel on peut visser des charbons de diverses dimensions, après les avoir munis d'une tête filetée *s*, d'un diamètre convenable. Pour plus de clarté dans le dessin, l'électrode n'a pas été vissée à fond, ce qui doit avoir lieu en pratique. L'arrivée du courant est visible dans la *figure 72*. L'électrode est guidée par le tube de fer *y*. Mais on peut aussi la diriger par la douille de l'électrode, munie d'une forte tige de fer, au lieu d'un crochet, comme dans la *figure 72*, dans laquelle peut entrer un tube plus mince, mais disposé comme *y*. Afin de pouvoir maintenir un certain temps l'électrode à une hauteur déterminée, le câble, auquel pend le contrepoids, passe dans un tube muni d'une vis de serrage *z*. La tige verticale *m* du support réglable, peut être soit cimentée dans le sol de salle de fusion ou vissée sur un bloc de fer carré, lourd, mais transportable. Dans ce dernier cas, on n'est pas obligé de travailler dans un endroit déterminé.

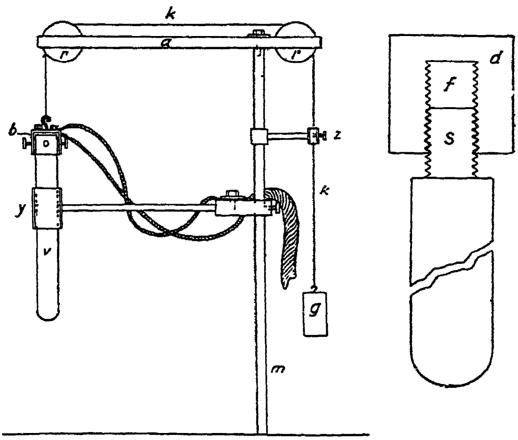


FIG. 72.

Quand tout est disposé comme il est décrit, on enfonce l'électrode dans le creuset, jusqu'à un demi-centimètre du fond environ. Ensuite on relie les bornes d'un ampèremètre de 1.000 ampères, avec l'une des bornes de la prise de courant, l'autre est reliée par un câble avec le

charbon réglable, tandis que l'autre borne de la prise est réunie au bloc de charbon ; de plus, on met, au moyen de fils minces, un voltmètre de 50 volts en dérivation, sur le bloc et l'électrode mobile. L'expérience peut alors commencer. La seule particularité est que suivant qu'on travaille avec du continu ou de l'alternatif, il faut employer des instruments de mesure différents.

Si l'on travaille avec la batterie ou une machine, on mettra la salle de fusion à côté de celle des machines, pour diminuer autant que possible la longueur de conducteurs si coûteux. Les bornes de la prise et le tableau de distribution de la batterie doivent, au contraire, se trouver dans la chambre de fusion elle-même, ainsi que le transformateur pour le courant alternatif. Les câbles doivent être assez forts pour supporter en régime 300-400 ampères. Afin d'être plus souples, ils se composent de plusieurs fils de cuivre tressés, un fort ou plusieurs faibles, que l'on réunit aux sabots d'une manière appropriée. Les sabots eux-mêmes sont fabriqués dans une lame de cuivre épaisse. On les munit d'une éclisse (p. 7) que l'on introduit sous l'écrou de la prise, puis on visse celui-ci.

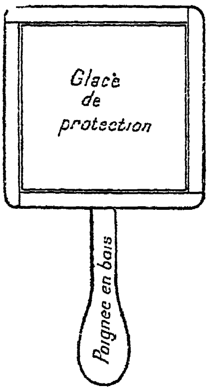


Fig. 73.

Quand on travaille avec un voltage 36-42 volts, on n'emploie aucun rhéostat. Le dispositif de réglage de l'électrode est suffisant pour obtenir l'intensité désirée.

Pour se protéger les yeux de l'éblouissante lumière du four et pouvoir de temps en temps regarder à l'intérieur, on se sert de lunettes à verres noirs, ou d'un écran à main muni d'une vitre en verre rouge *(figure 73)*.

1er Problème. Fabrication du carbure de calcium (1)

Expérience 78

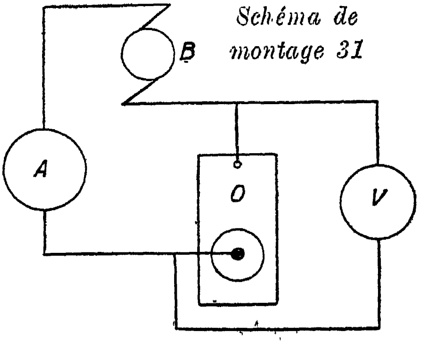


Schéma de montage 31

B. Source : machine ou transformateur de 36-42 volts ou batterie d'accumulateurs. *V. schéma Nos 1 ou 2* (pages 4 ou 8). Connexions pour 42 ou 36 volts.
A Ampèremètre 1.000 ampères.
V Voltmètre jusqu'à 50 volts.
O Four électrique.

(1) *Princ et Appl. de l'Elec.* II, chap. XIII, p. 514.

La formation du carbure de calcium se fait d'après l'équation

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO$$

On pèse 500 grammes de chaux vive du marbre et on la mélange à la quantité d'anthracite qui lui correspond d'après l'équation. Les deux substances sont concassées au préalable à la grosseur d'un grain de blé — 2 à 3 millimètres. Comme creuset, on emploie un creuset de plombagine de 650 centimètres cubes, passant juste dans le trou du bloc de charbon *(fig. 70, page 297)* et comme électrode un charbon artificiel de 3cm,2 de diamètre et de longueur suffisante. On enfonce celle-ci dans le creuset, jusqu'à produire un court-circuit, puis la réglant, on obtient le voltage de 34 à 40 volts, en maintenant l'intensité à 200, 300 ampères, pendant cinq minutes, pour échauffer le creuset. Ensuite on introduit lentement le mélange dans le creuset, en maintenant, pendant sa fusion, une intensité de 300 ampères, aussi constante que possible. Quand tout a été introduit et fondu, on relève l'électrode et l'on coupe le courant. Par précaution, on détache encore l'un des câbles de la prise.

Après refroidissement, on démonte le four et on vide le produit fondu du creuset. On sépare les impuretés du carbure, qui se reconnaît à sa structure bien cristallisée, et on le pèse.

L'énergie électrique utilisée est égale au produit de la durée de la fusion par l'intensité et la tension du courant et l'on calcule la quantité employée pour un poids donné du carbure obtenu.

Il faut en outre déterminer l'efficacité du carbure, c'est-à-dire chercher combien 1 kilogramme de carbure peut fournir d'acétylène. En théorie, d'après l'équation

$$CaC^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + C^2H^2$$

1 kilogramme de carbure peut donner 348,5 litres de gaz (0° et 760 millimètres Hg). Dans le commerce, on trouve des carbures qui fournissent jusqu'à 270 litres. Pour les doser, on emploie l'appareil suivant *(fig. 74)*.

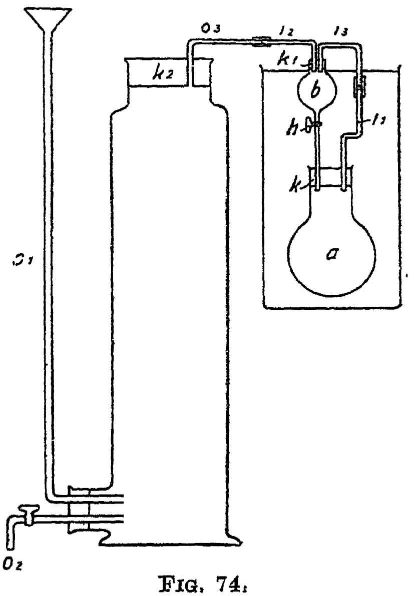


FIG. 74.

On met le carbure donné pesé, environ 3 grammes dans le petit ballon *a*, qu'on bouche avec le bouchon *k* muni d'un tube à brome *b* et d'un tube i_1 deux fois courbé à angle droit. Après fermeture du robinet *h*, on verse un peu d'eau dans *b*, puis on l'obture par le bouchon k_1 qui porte deux petits tubes i_2 et i_3. i_1 et i_3 sont réunis par un bout de caoutchouc et l'appareil tout entier est plongé dans un bécher rempli d'eau froide. *t* est une éprouvette d'un peu plus d'un litre, avec une tubulure à la base ; dans la *figure 74*, elle est trop petite par rapport au ballon *a*. On peut employer ici une éprouvette à dessécher les gaz. La tubulure porte un bouchon muni d'un tube à entonnoir o_1 et d'un robinet de verre o_2. L'éprouvette est fermée en haut par un bouchon, dans lequel on introduit le tube o_3. Celui-ci ne traverse pas complètement le bouchon et porte à son extrémité externe un bout de caoutchouc à raccords. — Le robinet o_2 étant fermé, on remplit *t* aussi complètement que possible d'une solution saturée de chlorure de magnésium, on place le bouchon k_2 et l'on ajoute encore de la solution par o_1, jusqu'à ce qu'elle s'écoule par o_3. On veille à ce qu'il ne reste pas d'air sous le bouchon k_2 et naturellement qu'o_2 aussi soit plein de solution.

Lorsque le ballon de décomposition a pris une température constante, on relie o_3 et i_2 par le raccord, on place sous o_2 une éprouvette graduée de un litre puis on ouvre le robinet o_2 et très légèrement le robinet *h*, de manière que l'eau de *b* puisse s'écouler goutte à goutte dans *a*.

Quand la décomposition est terminée, on ramène le ballon *a* à la température initiale, on ferme o_2 puis on amène dans un même plan les niveaux de la solution dans o_1 et *t*, soit en versant un peu de la solution de chlorure de magnésium de l'éprouvette dans le tube à entonnoir, ou, au contraire en laissant couler dans l'éprouvette par le tube à robinet o_2. Le volume de la solution écoulée est égal à celui de l'acétylène dégagé à la température du ballon et à la pression atmosphérique. Le chlorure de magnésium ne dissout que peu d'acétylène : sa tension de vapeur peut être négligée. On ramène le volume à 0° et 760 millimètres d'Hg.

Soit *x* le nombre de litres trouvé, *y* celui des grammes de carbure employé pour l'expérience, le carbure est donc à

$$100. \frac{1000}{y} \frac{x}{348,5} \ {}^{0}/_{0}$$

2e Problème. Préparation du ferro-chrome

Expérience 79

Schéma de montage 31 (page 300)

On doit fondre environ 300 grammes d'un alliage de fer et chrome contenant des parties à peu près égales de ces deux métaux. Comme matière première, on emploie une chromite pulvérisée à haute teneur en chrome, qu'on additionne de la quantité nécessaire d'oxyde de fer, sous forme d'hématite pulvérisée, pour obtenir l'alliage désiré. Les deux substances sont intimement mélangées à la quantité d'anthracite pulvérisée nécessaire pour réduire l'oxyde de chrome et l'oxyde ferreux et ferrique, puis le mélange est fondu dans un creuset de plombagine au four électrique, avec 250 ampères sous 40 volts, comme il est décrit pour le carbure de calcium. L'introduction de la charge dure environ vingt minutes et la fusion tranquille cinq minutes.

L'exemple suivant explique comment se calcule la composition du mélange :

La chromite	contenait	19 % FeO
—	—	65 % Cr^2O^3
—	—	6 % MgO
—	—	10 % Al^2O^3
L'hématite	—	90 % Fe^2O^3

En partant de	grs de FeO	Fe	Cr^2O^3	Cr
300 grs de chromite	57	44,4	195	133,5

il manque 133,5 — 44,4 = 89,1 gr. Fe pour faire un alliage à 50 % ;
qu'on ajoute à l'état d'hématite
100 grs d'hématite = 90 grs de Fe^2O^3 = 63 Fe
89,1 Fe = 127,8 Fe^2O^3 = 142 gr.
d'hématite. Pour la réduction on emploie

d'après	$\overset{72}{FeO} + \overset{12}{C} = Fe + CO$	57 grs FeO = 9 gr. 5 de C
	$\overset{160}{Fe^2O^3} + \overset{36}{3C} = 2Fe + 3CO$	127 gr.8 F^2O^3 = 28,7 —
	$Cr^2O^3 + 3C = 2Cr + 3CO$	195 grs Cr^2O^3 = 46.2 —
	au total	84,4 de C
	plus un excès de 10 %	8,4 de C
	au total	92,8 de C

Le mélange a donc la composition suivante :

	FeO	Fe^2O^3	Fe	Cr^2O^3	Cr	C
300 grs de chromite	57	»	44,4	195	133,5	»
142 — d'hématite	»	127,8	89,1	»	»	»
92 gr. 8 d'anthracite	»	»	»	»	»	84,4
			133,5		133,5	

Quand la fusion est terminée, on sépare après refroidissement le régule métallique de la scorie, contenant SiO^2, Al^2O^3, MgO, etc... et encore aussi un peu de chrome et de fer, qui le recouvre, puis on le pèse. Il devrait se former 267 grammes d'alliage ; cependant, ici, on ne peut pas déduire le rendement en substance uniquement de son poids, car il peut contenir jusqu'à 15 % de carbone et qu'il importe de plus, ici, d'obtenir autant que possible la totalité du chrome.

Si l'on ne veut pas se contenter du résultat qualitatif d'avoir obtenu un régule métallique, il faut en analyser un échantillon. On en pulvérise 0 gr. 5 environ, que l'on fond avec de la soude et du salpêtre. La masse est reprise par l'eau chaude et séparée par filtration du résidu. Celui-ci est dissous dans l'acide chlorhydrique, on y précipite le fer par l'ammoniaque et on le pèse à l'état de Fe^2O^3. Le filtrat est acidulé avec précaution avec de l'acide acétique et l'on y précipite le chrome à l'état de chromate de baryum par l'acétate de baryum. Le dosage du carbone contenu dans le ferro-chrome peut se faire si on le désire par la méthode de Hempel (1).

3e Problème. Fabrication du ferro-silicium (2)

Généralités. — Le ferro-silicium est un alliage de fer et de silicium qu'on obtient en fondant au four électrique un mélange d'oxyde de fer, de silice et de charbon.

Les réactions sont les suivantes :

$$Fe^2O^3 + 3C = 2Fe + 3CO \quad (1)$$
$$SiO^2 + 2C = Si + 2CO \quad (2)$$

Il n'est pas très facile au laboratoire de préparer l'alliage de cette manière, parce que le silicium se volatilise après sa réduction et brûle

(1) W. Hempel. *Gas analytischen Methoden 3 Aufl* (Braunschweig 1900), 412.
(2) *Princ. et Appl. de l'Elec.* II, chap. XIII, p. 539.

de nouveau au contact de l'air. C'est pourquoi nous procéderons, dans notre expérience, de manière à produire simultanément un laitier sous lequel le ferro-silicium fondu se déposera. Nous partirons d'une argile aussi pure que possible, kaolin de Zettlitz, que nous fondrons avec de l'oxyde de fer, et de la craie, pour produire une scorie d'aluminate de calcium. Les proportions de kaolin et de craie sont choisies d'après l'équation

$$2SiO^2.\,Al^2O^3(2H^2O) + CaO = 2SiO^2 + CaO.\,Al^2O^3 \qquad (3)$$

Expérience 80

Schéma de montage 31 (page 300)

On part de 500 grammes de kaolin, ayant par hypothèse la composition 2 SiO^2. Al^2O^3. $2H^2O$. Ensuite on pèse la quantité de craie qui lui correspond, d'après l'équation (3), et suffisamment d'oxyde de fer (hématite brune ou rouge, sanguine), pour faire un alliage à 50 % de fer et 50 % de silicium, enfin, une quantité de charbon de bois pulvérisé suffisante pour réduire, d'après les équations (1) et (2), SiO^2 et Fe^2O^3. L'oxyde de fer, le kaolin et la craie sont eux aussi pulvérisés.

Ces quatre substances sont intimement malaxées avec de l'eau, de manière à former une pâte dont on fait des boulettes de la grosseur d'une cerise. Ces boulettes sont cuites sur une lame de fer et quand elles sont dures, on les emploie pour la fusion au four électrique.

En utilisant le kaolin comme matière première, on a l'avantage de produire une scorie d'aluminate de calcium bien fusible, recouvrant le silicium et l'empêchant de brûler et, en outre, de pouvoir faire des briquettes du mélange. Grâce à cette dernière propriété, on évite la pulvérisation de la masse à l'introduction au four électrique.

La fusion se fait avec env. 400 ampères, sous 36 à 42 volts. Le creuset est d'abord chauffé à vide pendant cinq minutes, puis on le remplit de boulettes et on en rajoute à mesure qu'elles fondent. Cette méthode a pour but de bien utiliser la chaleur. Les boulettes sont chauffées avant d'atteindre la zone de fusion et empêchent la chaleur de rayonner à l'extérieur. — Quand tout est fondu, ce qui arrive au bout de vingt à vingt-cinq minutes, on coupe le courant et on laisse refroidir. Comme les creusets de graphite contenant de l'argile, analogues à ceux utilisés pour la fabrication du carbure de calcium sont fortement attaqués par la

scorie, il est préférable ici d'utiliser un creuset en charbon de cornue, ou mieux deux demi-creusets, *figure 75*, qui permettent plus facilement

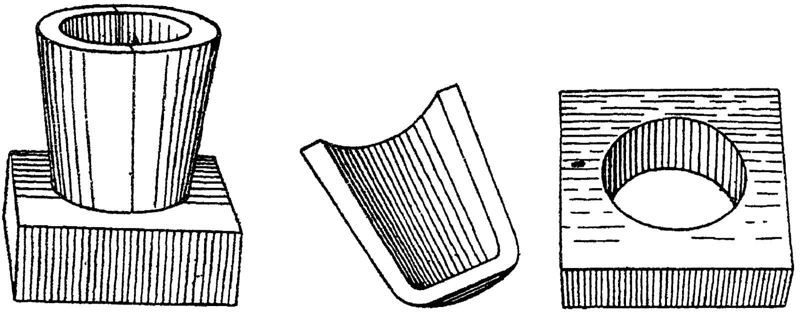


FIG. 75.

de sortir le régule et qu'on peut employer plusieurs fois. (21 à 22 centimètres de haut, diamètre supérieur 14 centimètres, inférieur 10 centimètres, épaisseur de la paroi 2 centimètres.) Pendant la fusion, si les boulettes ne tombent pas, on les aidera en les heurtant avec une tige de fer munie d'un manche de bois.

Pour déterminer son titre en silicium, on déshydrate 15 grammes de KOH en les chauffant dans un grand creuset de nickel ($5^{cm},5$ de haut, diamètre supérieur 6 centimètres), puis on la fond. On laisse ensuite le liquide se figer superficiellement et on le saupoudre de 0 gr. 5 du régule finement pulvérisé, ce qui produit, en général, une incandescence. On ajoute ensuite 1 gramme environ de Na^2O^2 et l'on chauffe le creuset à demi couvert d'abord modérément, puis plus fortement, jusqu'à ce qu'on entende un violent dégagement gazeux, on maintient alors quelques minutes au rouge sombre.

On place ensuite le creuset et son couvercle dans un bécher en verre d'Iéna couvert, contenant de l'eau chaude. La dissolution de la masse se fait très vite, parce que l'oxygène dégagé par l'excès de Na^2O^2 la ramollit.

Après avoir enlevé le creuset, on ajoute une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour faire passer en solution le précipité rouge d'hydrate ferrique, on verse le liquide dans une capsule de porcelaine et on l'évapore au bain-marie. On chauffe le résidu sec à 110°, on l'humecte d'acide chlorhydrique concentré après refroidissement, on couvre avec un verre de montre et on laisse en contact vingt minutes. On ajoute alors 100 centimètres cubes d'eau, on chauffe à ébullition, on laisse la silice

se déposer, puis on décante le liquide sur un filtre sans plis, placé sur un entonnoir à cône de platine.

On lave trois ou quatre fois le résidu, par décantation avec de l'eau chaude, on le jette sur un filtre et on le lave à fond. On essore ensuite complètement le précipité à la trompe, on brûle le filtre humide dans un creuset de platine et on calcine au rouge la silice jusqu'à poids constant. Le titre en silicium de l'alliage se déduit du poids [1] de silice trouvé.

---

(1) Pour vérifier la pureté de la silice pesée, opérer comme l'indique F.-P. Treadwell : *Analyse quantitative*, 2e édition française (Paris, 1920), p. 447.

III. TABLES ET DONNÉES NUMÉRIQUES (1)

TABLE I.

Conductivités spécifiques des solutions de chlorure de potassium pouvant servir au calibrage des vases de mesures (voir page 64).

D'après Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst (Wied. Ann., 64, 440 et 451, 1898).

t	KCl normal		KCl 1/10 normal		KCl 1/50 normal		KCl 1/100 normal	
0°	0,06541		0,00715		0,001521		0,000776	
1	06713	172	0736	21	1566	45	0800	24
2	06886	173	0757	21	1612	46	0824	24
3	07061	175	0779	22	1659	47	0848	24
4	07237	176	0800	21	1705	46	0872	24
5	07414	177	0822	22	1752	47	0896	24
6	07593	179	0844	22	1800	48	0921	25
7	07773	180	0866	22	1848	48	0945	24
8	07954	181	0888	22	1896	48	0970	25
9	08136	182	0911	23	1945	49	0995	25
10	08319	183	0933	22	1994	49	1020	25
11	08504	185	0956	23	2043	49	1045	25
12	08689	185	0979	23	2093	50	1070	25
13	08876	187	1002	23	2142	49	1095	25
14	09063	187	1025	23	2193	51	1121	26
15	09252	189	1048	23	2243	50	1147	26
16	09441	189	1072	24	2294	51	1173	26
17	09631	190	1095	23	2345	51	1199	26
18	09822	191	1119	24	2397	52	1225	26
19	10014	192	1143	24	2449	52	1251	26
20	10207	193	1167	24	2501	52	1278	27
21	10400	193	1191	24	2553	52	1305	27
22	10594	194	1215	24	2606	53	1332	27
23	10789	195	1239	24	2659	53	1359	27
24	10984	195	1264	25	2712	53	1386	27
25	11180	196	1288	24	2765	53	1413	27
26	11377	197	1313	25	2819	54	1441	28
27	0,11574	197	1337	24	2873	54	1468	27
28			1362	25	2927	54	1496	28
29			1387	25	2981	54	1524	28
30			0,01412	25	0,003036	55	0,001552	28

(1) Addition du traducteur.

TABLE II.

Table des valeurs du rapport $\frac{a}{b}$ pour un pont à fil de $a + b = 1.000$ millimètres de longueur

$\frac{a}{1.000 - a}$ de $a = 200$ jusqu'à $a = 799$.

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	0,2500	0,2516	0,2531	0,2547	0,2563	0,2579	0,2595	0,2610	0,2626	0,2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	0,3333	0,3351	0,3369	0,3387	0,3405	0,3423	0,3441	0,3459	0,3477	0,3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265
30	0,4286	0,4306	0,4327	0,4347	0,4368	0,4389	0,4409	0,4430	0,4451	0,4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	0,5385	0,5408	0,5432	0,5456	0,5480	0,5504	0,5528	0,5552	0,5576	0,5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	0,6667	0,6695	0,6722	0,6750	0,6779	0,6807	0,6835	0,6863	0,6892	0,6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	0,8182	0,8215	0,8248	0,8282	0,8315	0,8349	0,8382	0,8416	0,8450	0,8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1,000	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,024	1,028	1,033	1,037
51	1,041	1,045	1,049	1,053	1,058	1,062	1,066	1,070	1,075	1,079
52	1,083	1,088	1,092	1,096	1,101	1,105	1,110	1,114	1,119	1,123
53	1,128	1,132	1,137	1,141	1,146	1,151	1,155	1,160	1,165	1,169
54	1,174	1,179	1,183	1,188	1,193	1,198	1,203	1,208	1,212	1,217
55	1,222	1,227	1,232	1,237	1,242	1,247	1,252	1,257	1,262	1,268
56	1,273	1,278	1,283	1,288	1,294	1,299	1,304	1,309	1,315	1,320
57	1,326	1,331	1,336	1,342	1,347	1,353	1,358	1,364	1,370	1,375
58	1,381	1,387	1,392	1,398	1,401	1,410	1,415	1,421	1,427	1,433
59	1,439	1,445	1,451	1,457	1,463	1,469	1,475	1,481	1,488	1,494

$\frac{a}{1.000 - a}$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	1,500	1,506	1,513	1,519	1,525	1,532	1,538	1,545	1,551	1,558
61	1,564	1,571	1,577	1,584	1,591	1,597	1,604	1,611	1,618	1,625
62	1,632	1,639	1,646	1,653	1,660	1,667	1,674	1,681	1,688	1,695
63	1,703	1,710	1,717	1,725	1,732	1,740	1,747	1,755	1,762	1,770
64	1,778	1,786	1,793	1,801	1,809	1,817	1,825	1,833	1,841	1,849
65	1,857	1,865	1,874	1,882	1,890	1,899	1,907	1,915	1,924	1,933
66	1,941	1,950	1,959	1,967	1,976	1,985	1,994	2,003	2,012	2,021
67	2,030	2,040	2,049	2,058	2,067	2,077	2,086	2,096	2,106	2,115
68	2,125	2,135	2,145	2,155	2,165	2,175	2,185	2,195	2,205	2,215
69	2,226	2,236	2,247	2,257	2,268	2,279	2,289	2,300	2,311	2,322
70	2,333	2,344	2,356	2,367	2,378	2,390	2,401	2,413	2,425	2,436
71	2,448	2,460	2,472	2,484	2,497	2,509	2,521	2,534	2,546	2,559
72	2,571	2,584	2,597	2,610	2,623	2,636	2,650	2,663	2,676	2,690
73	2,704	2,717	2,731	2,745	2,759	2,774	2,788	2,802	2,817	2,831
74	2,846	2,861	2,876	2,891	2,906	2,922	2,937	2,953	2,968	2,984
75	3,000	3,016	3,032	3,049	3,065	3,082	3,098	3,115	3,132	3,149
76	3,167	3,184	3,202	3,219	3,237	3,255	3,274	3,292	3,310	3,329
77	3,348	3,367	3,386	3,405	3,425	3,444	3,464	3,484	3,505	3,525
78	3,545	3,566	3,587	3,608	3,630	3,651	3,673	3,695	3,717	3,739
79	3,762	3,785	3,808	3,831	3,854	3,878	3,902	3,926	3,950	3,975

TABLE III.

Valeurs de $\log \frac{a}{1.000 - a}$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	—	$\bar{3}$,00043	$\bar{3}$.30190	$\bar{3}$,47842	$\bar{3}$,60380	$\bar{3}$,70115	$\bar{3}$,78076	$\bar{3}$,84815	$\bar{3}$,90658	$\bar{3}$,95817
01	$\bar{2}$,00436	$\bar{2}$,04619	$\bar{2}$,08442	$\bar{2}$,11962	$\bar{2}$,15225	$\bar{2}$,18265	$\bar{2}$,21112	$\bar{2}$,23790	$\bar{2}$,26316	$\bar{2}$,28708
02	$\bar{2}$,30980	$\bar{2}$,33144	$\bar{2}$,35208	$\bar{2}$,37184	$\bar{2}$,39076	$\bar{2}$,40894	$\bar{2}$,42641	$\bar{2}$,44325	$\bar{2}$,45949	$\bar{2}$,47518
03	$\bar{2}$,49035	$\bar{2}$,50504	$\bar{2}$,51927	$\bar{2}$,53308	$\bar{2}$,54650	$\bar{2}$,55954	$\bar{2}$,57222	$\bar{2}$,58457	$\bar{2}$,59660	$\bar{2}$,60834
04	$\bar{2}$,61979	$\bar{2}$,63096	$\bar{2}$,64188	$\bar{2}$,65256	$\bar{2}$,66296	$\bar{2}$,67321	$\bar{2}$,68321	$\bar{2}$,69301	$\bar{2}$,70260	$\bar{2}$,71202
05	$\bar{2}$.72125	$\bar{2}$,73030	$\bar{2}$,73919	$\bar{2}$,74793	$\bar{2}$,75650	$\bar{2}$,76493	$\bar{2}$,77322	$\bar{2}$,78136	$\bar{2}$,78938	$\bar{2}$,79726
06	$\bar{2}$,80502	$\bar{2}$,81266	$\bar{2}$,82019	$\bar{2}$,82760	$\bar{2}$,83490	$\bar{2}$,84210	$\bar{2}$,84919	$\bar{2}$,85619	$\bar{2}$,86309	$\bar{2}$,86990
07	$\bar{2}$,87662	$\bar{2}$,88324	$\bar{2}$,88978	$\bar{2}$,89624	$\bar{2}$,90262	$\bar{2}$,90892	$\bar{2}$,91514	$\bar{2}$,92129	$\bar{2}$,92736	$\bar{2}$,93337
08	$\bar{2}$,93930	$\bar{2}$,94517	$\bar{2}$,95097	$\bar{2}$,95671	$\bar{2}$,96238	$\bar{2}$,96800	$\bar{2}$,97355	$\bar{2}$,97905	$\bar{2}$,98449	$\bar{2}$,98987
09	$\bar{2}$,99520	$\bar{1}$,00048	$\bar{1}$,00570	$\bar{1}$,01087	$\bar{1}$,01600	$\bar{1}$,02107	$\bar{1}$,02610	$\bar{1}$,03108	$\bar{1}$,03602	$\bar{1}$,04092
10	$\bar{1}$,04576	$\bar{1}$,05056	$\bar{1}$,05532	$\bar{1}$,06005	$\bar{1}$,06472	$\bar{1}$,06937	$\bar{1}$,07397	$\bar{1}$,07853	$\bar{1}$,08306	$\bar{1}$,08755
11	$\bar{1}$,09200	$\bar{1}$,09642	$\bar{1}$.10081	$\bar{1}$,10516	$\bar{1}$,10947	$\bar{1}$,11376	$\bar{1}$,11801	$\bar{1}$,12223	$\bar{1}$,12641	$\bar{1}$,13057
12	$\bar{1}$,13470	$\bar{1}$,13880	$\bar{1}$,14287	$\bar{1}$,14691	$\bar{1}$,15092	$\bar{1}$,15490	$\bar{1}$,15886	$\bar{1}$,16279	$\bar{1}$,16669	$\bar{1}$,17057
13	$\bar{1}$,17442	$\bar{1}$,17825	$\bar{1}$,18205	$\bar{1}$,18583	$\bar{1}$,18958	$\bar{1}$,19331	$\bar{1}$,19703	$\bar{1}$,20071	$\bar{1}$,20437	$\bar{1}$,20801
14	$\bar{1}$,21163	$\bar{1}$,21523	$\bar{1}$,21880	$\bar{1}$,22236	$\bar{1}$,22589	$\bar{1}$'22940	$\bar{1}$.23289	$\bar{1}$,23637	$\bar{1}$,23982	$\bar{1}$,24326
15	1,24667	$\bar{1}$,25007	$\bar{1}$,25344	$\bar{1}$,25681	$\bar{1}$,26015	$\bar{1}$,26347	$\bar{1}$,26678	$\bar{1}$,27007	$\bar{1}$,27335	$\bar{1}$,27660
16	$\bar{1}$,27984	$\bar{1}$,28307	$\bar{1}$,28628	$\bar{1}$,28946	$\bar{1}$,29263	$\bar{1}$,29579	$\bar{1}$,29894	$\bar{1}$,30207	$\bar{1}$,30519	$\bar{1}$,30829
17	$\bar{1}$,31137	$\bar{1}$,31445	$\bar{1}$,31750	$\bar{1}$,32054	$\bar{1}$,32357	$\bar{1}$,32657	$\bar{1}$,32958	$\bar{1}$,33257	$\bar{1}$,33555	$\bar{1}$,33851
18	$\bar{1}$,34146	$\bar{1}$,34440	$\bar{1}$,34732	$\bar{1}$,35023	$\bar{1}$,35313	$\bar{1}$,35601	$\bar{1}$,35889	$\bar{1}$,36175	$\bar{1}$,36460	$\bar{1}$,36744
19	$\bar{1}$,37026	$\bar{1}$,37308	$\bar{1}$,37589	$\bar{1}$,37869	$\bar{1}$,38146	$\bar{1}$,38423	$\bar{1}$,38700	$\bar{1}$,38975	$\bar{1}$,39250	$\bar{1}$,39522

$\log \frac{a}{1.000 - a}$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	$\bar{1},39794$	$\bar{1},40065$	$\bar{1},40335$	$\bar{1},40604$	$\bar{1},40872$	$\bar{1},41138$	$\bar{1},41405$	$\bar{1},41670$	$\bar{1},41933$	$\bar{1},42197$
21	$\bar{1},42459$	$\bar{1},42720$	$\bar{1},42981$	$\bar{1},43241$	$\bar{1},43499$	$\bar{1},43757$	$\bar{1},44013$	$\bar{1},44270$	$\bar{1},44525$	$\bar{1},44799$
22	$\bar{1},45040$	$\bar{1},45285$	$\bar{1},45537$	$\bar{1},45788$	$\bar{1},46039$	$\bar{1},46288$	$\bar{1},46537$	$\bar{1},46785$	$\bar{1},47031$	$\bar{1},47279$
23	$\bar{1},47524$	$\bar{1},47768$	$\bar{1},48013$	$\bar{1},48256$	$\bar{1},48499$	$\bar{1},48741$	$\bar{1},48982$	$\bar{1},49223$	$\bar{1},49463$	$\bar{1},49702$
24	$\bar{1},49940$	$\bar{1},50178$	$\bar{1},50415$	$\bar{1},50651$	$\bar{1},50887$	$\bar{1},51122$	$\bar{1},51357$	$\bar{1},51591$	$\bar{1},51823$	$\bar{1},52056$
25	$\bar{1},52288$	$\bar{1},52519$	$\bar{1},52750$	$\bar{1},52980$	$\bar{1},53209$	$\bar{1},53438$	$\bar{1},53667$	$\bar{1},53894$	$\bar{1},54122$	$\bar{1},54348$
26	$\bar{1},54574$	$\bar{1},54800$	$\bar{1},55024$	$\bar{1},55249$	$\bar{1},55472$	$\bar{1},55696$	$\bar{1},55918$	$\bar{1},56141$	$\bar{1},56362$	$\bar{1},56583$
27	$\bar{1},56804$	$\bar{1},57024$	$\bar{1},57244$	$\bar{1},57463$	$\bar{1},57681$	$\bar{1},57899$	$\bar{1},58117$	$\bar{1},58334$	$\bar{1},58550$	$\bar{1},58766$
28	$\bar{1},58983$	$\bar{1},59198$	$\bar{1},59413$	$\bar{1},59627$	$\bar{1},59841$	$\bar{1},60053$	$\bar{1},60267$	$\bar{1},60479$	$\bar{1},60691$	$\bar{1},60903$
29	$\bar{1},61114$	$\bar{1},61324$	$\bar{1},61535$	$\bar{1},61745$	$\bar{1},61955$	$\bar{1},62163$	$\bar{1},62372$	$\bar{1},62580$	$\bar{1},62788$	$\bar{1},62995$
30	$\bar{1},63202$	$\bar{1},63409$	$\bar{1},63615$	$\bar{1},63821$	$\bar{1},64026$	$\bar{1},64232$	$\bar{1},64436$	$\bar{1},64641$	$\bar{1},64844$	$\bar{1},65048$
31	$\bar{1},65251$	$\bar{1},65454$	$\bar{1},65656$	$\bar{1},65858$	$\bar{1},66061$	$\bar{1},66262$	$\bar{1},66463$	$\bar{1},66664$	$\bar{1},66865$	$\bar{1},67064$
32	$\bar{1},67264$	$\bar{1},67464$	$\bar{1},67663$	$\bar{1},67861$	$\bar{1},68060$	$\bar{1},68258$	$\bar{1},68456$	$\bar{1},68653$	$\bar{1},68850$	$\bar{1},69048$
33	$\bar{1},69244$	$\bar{1},69440$	$\bar{1},69636$	$\bar{1},69831$	$\bar{1},70028$	$\bar{1},70222$	$\bar{1},70417$	$\bar{1},70612$	$\bar{1},70806$	$\bar{1},71000$
34	$\bar{1},71194$	$\bar{1},71386$	$\bar{1},71580$	$\bar{1},71772$	$\bar{1},71976$	$\bar{1},72158$	$\bar{1},72350$	$\bar{1},72542$	$\bar{1},72733$	$\bar{1},72925$
35	$\bar{1},73116$	$\bar{1},73307$	$\bar{1},73496$	$\bar{1},73687$	$\bar{1},73887$	$\bar{1},74067$	$\bar{1},74256$	$\bar{1},74446$	$\bar{1},74634$	$\bar{1},74823$
36	$\bar{1},75012$	$\bar{1},75201$	$\bar{1},75389$	$\bar{1},75577$	$\bar{1},75764$	$\bar{1},75952$	$\bar{1},76139$	$\bar{1},76327$	$\bar{1},76513$	$\bar{1},76700$
37	$\bar{1},76886$	$\bar{1},77072$	$\bar{1},77258$	$\bar{1},77444$	$\bar{1},77630$	$\bar{1},77815$	$\bar{1},78001$	$\bar{1},78185$	$\bar{1},78370$	$\bar{1},78555$
38	$\bar{1},78739$	$\bar{1},78923$	$\bar{1},79107$	$\bar{1},79291$	$\bar{1},79475$	$\bar{1},79658$	$\bar{1},79842$	$\bar{1},80025$	$\bar{1},80208$	$\bar{1},80391$
39	$\bar{1},80573$	$\bar{1},80756$	$\bar{1},80939$	$\bar{1},81120$	$\bar{1},81303$	$\bar{1},81484$	$\bar{1},81666$	$\bar{1},81847$	$\bar{1},82028$	$\bar{1},82210$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	$\bar{1}$,82391	$\bar{1}$,82571	$\bar{1}$,82753	$\bar{1}$,82934	$\bar{1}$,83113	$\bar{1}$,83294	$\bar{1}$,83474	$\bar{1}$,83654	$\bar{1}$,83834	$\bar{1}$,84013
41	$\bar{1}$,84193	$\bar{1}$,84372	$\bar{1}$,84552	$\bar{1}$,84731	$\bar{1}$,84910	$\bar{1}$,85089	$\bar{1}$,85268	$\bar{1}$,85447	$\bar{1}$,85626	$\bar{1}$,85803
42	$\bar{1}$,85982	$\bar{1}$,86160	$\bar{1}$,86338	$\bar{1}$,86516	$\bar{1}$,86695	$\bar{1}$,86872	$\bar{1}$,87050	$\bar{1}$,87228	$\bar{1}$,87404	$\bar{1}$,87582
43	$\bar{1}$,87760	$\bar{1}$,87939	$\bar{1}$,88113	$\bar{1}$,88291	$\bar{1}$,88467	$\bar{1}$,88644	$\bar{1}$,88821	$\bar{1}$,88997	$\bar{1}$,89173	$\bar{1}$,89350
44	$\bar{1}$,89526	$\bar{1}$,89703	$\bar{1}$,89879	$\bar{1}$,90054	$\bar{1}$,90231	$\bar{1}$,90407	$\bar{1}$,90583	$\bar{1}$,90758	$\bar{1}$,90934	$\bar{1}$,91110
45	$\bar{1}$,91285	$\bar{1}$,91461	$\bar{1}$,91636	$\bar{1}$,91811	$\bar{1}$,91987	$\bar{1}$,92161	$\bar{1}$,92336	$\bar{1}$,92512	$\bar{1}$,92687	$\bar{1}$,92861
46	$\bar{1}$,93037	$\bar{1}$,93211	$\bar{1}$,93386	$\bar{1}$,93561	$\bar{1}$,93736	$\bar{1}$,93910	$\bar{1}$,94085	$\bar{1}$,94259	$\bar{1}$,94434	$\bar{1}$,94608
47	$\bar{1}$,94782	$\bar{1}$,94956	$\bar{1}$,95131	$\bar{1}$,95305	$\bar{1}$,95479	$\bar{1}$,95653	$\bar{1}$,95828	$\bar{1}$,96002	$\bar{1}$,96172	$\bar{1}$,96350
48	$\bar{1}$,96524	$\bar{1}$,96698	$\bar{1}$,96872	$\bar{1}$,97046	$\bar{1}$,97220	$\bar{1}$,97393	$\bar{1}$,97568	$\bar{1}$,97741	$\bar{1}$,97915	$\bar{1}$,98089
49	$\bar{1}$,98263	$\bar{1}$,98436	$\bar{1}$,98611	$\bar{1}$,98784	$\bar{1}$,98958	$\bar{1}$,99132	$\bar{1}$,99305	$\bar{1}$,99479	$\bar{1}$,99653	$\bar{1}$,99826
50	0,00000	0,00174	0,00347	0,00521	0,00695	0,00868	0,01042	0,01216	0,01389	0,01564
51	0,01737	0,01911	0,02085	0,02259	0,02432	0,02607	0,02780	0,02954	0,03128	0,03302
52	0,03476	0,03650	0,03824	0,03998	0,04172	0,04347	0,04521	0,04695	0,04869	0,05044
53	0,05218	0,05392	0,05566	0,05741	0,05915	0,06090	0,06264	0,06439	0,06614	0,06789
54	0,06963	0,07139	0,07313	0,07488	0,07664	0,07839	0,08013	0,08189	0,08364	0,08539
55	0,08715	0,08890	0,09066	0,09242	0,09418	0,09593	0,09769	0,09949	0,10121	0,10297
56	0,10474	0,10650	0,10827	0,11003	0,11179	0,11356	0,11533	0,11709	0,11887	0,12063
57	0,12240	0,12418	0,12596	0,12772	0,12950	0,13128	0,13305	0,13484	0,13662	0,13840
58	0,14018	0,14197	0,14374	0,14553	0,14732	0,14911	0,15090	0,15269	0,15448	0,15628
59	0,15807	0,15987	0,16166	0,16346	0,16526	0,16706	0,16887	0,17066	0,17247	0,17429

$\log \frac{a}{1.000 - a}$

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	0,17609	0,17790	0,17972	0,18153	0,18334	0,18516	0,18697	0,18880	0,19061	0,19244
61	0,19427	0,19609	0,19792	0,19975	0,20158	0,20342	0,20525	0,20709	0,20893	0,21077
62	0,21261	0,21445	0,21630	0,21815	0,21999	0,22185	0,22370	0,22556	0,22742	0,22928
63	0,23114	0,23300	0,23487	0,23673	0,23861	0,24048	0,24236	0,24423	0,24611	0,24799
64	0,24988	0,25177	0,25366	0,25554	0,25744	0,25933	0,26123	0,26313	0,26504	0,26693
65	0,26884	0,27075	0,27267	0,27458	0,27650	0,27842	0,28034	0,28228	0,28420	0,28614
66	0,28806	0,29000	0,29194	0,29388	0,29583	0,29778	0,29972	0,30169	0,30364	0,30560
67	0,30756	0,30952	0,31150	0,31347	0,31544	0,31742	0,31940	0,32139	0,32337	0,32536
68	0,32736	0,32936	0,33135	0,33336	0,33537	0,33738	0,33939	0,34142	0,34344	0,34546
69	0,34749	0,34952	0,35156	0,35359	0,35564	0,35768	0,35974	0,36179	0,36385	0,36591
70	0,36798	0,37005	0,37212	0,37420	0,37628	0,37837	0,38045	0,38255	0,38465	0,38676
71	0,38886	0,39097	0,39309	0,39521	0,39733	0,39947	0,40159	0,40373	0,40587	0,40802
72	0,41017	0,41234	0,41450	0,41666	0,41883	0,42101	0,42319	0,42537	0,42756	0,42976
73	0,43196	0,43417	0,43638	0,43859	0,44082	0,44304	0,44528	0,44751	0,44976	0,45200
74	0,45426	0,45652	0,45878	0,46106	0,46333	0,46562	0,46791	0,47020	0,47250	0,47481
75	0,47712	0,47944	0,48177	0,48409	0,48643	0,48878	0,49113	0,49349	0,49585	0,49822
76	0,50060	0,50298	0,50537	0,50777	0,51018	0,51259	0,51501	0,51744	0,51987	0,52232
77	0,52476	0,52721	0,52969	0,53215	0,53463	0,53712	0,53961	0,54212	0,54463	0,54713
78	0,54967	0,55225	0,55475	0,55720	0,55987	0,56243	0,56501	0,56759	0.57019	0 57280
79	0,57541	0,57803	0,58067	0,58330	0,58595	0,58862	0,59128	0,59396	0,59665	0,59935

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
80	0,60206	0,60478	0,60750	0,61025	0,61300	0,61577	0,61854	0,62131	0,62411	0,62692
81	0,62974	0,63256	0,63540	0,63825	0,64111	0,64399	0,64687	0,64977	0,65268	0,65561
82	0,65854	0,66149	0,66450	0,66743	0,67042	0,67341	0,67643	0,67946	0,68250	0,68550
83	0,68863	0,69171	0,69481	0,69793	0,70106	0,70421	0,70737	0,71054	0,71372	0,71693
84	0,72016	0,72340	0,72665	0,72993	0,73322	0,73653	0,73985	0,74319	0,74656	0,74993
85	0,75333	0,75674	0,76018	0,76363	0,76711	0,77060	0,77411	0,77764	0,78120	0,78477
86	0,78837	0,79199	0,79563	0,79929	0,80297	0,80669	0,81042	0,81417	0,81795	0,82175
87	0,82558	0,82943	0,83331	0,83721	0,84114	0,84510	0,84908	0,85309	0,85713	0,86120
88	0,86530	0,86943	0,87359	0,87777	0,88199	0,88624	0,89053	0,89484	0,89919	0,90358
89	0,90800	0,91245	0,91694	0,92147	0,92603	0,93063	0,93528	0,93995	0,94468	0,94944
90	0,95424	0,95908	0,96398	0,96892	0,97390	0,97893	0,98400	0,98913	0,99433	0,99952
91	1,00480	1,01013	1,01551	1,02095	1,02645	1,03200	1,03762	1,04329	1,04903	1,05483
92	1,06010	1,06663	1,07264	1,07871	1,08486	1,09108	1,09738	1,10376	1,11022	1,11676
93	1,12338	1,13010	1,13691	1,14381	1,15081	1,15790	1,16510	1,17240	1,17981	1,18734
94	1,19498	1,20274	1,21062	1,21864	1,22678	1,23507	1,24350	1,25207	1,26081	1,26970
95	1,27875	1,28798	1,29740	1,30699	1,31679	1,32679	1,33701	1,34744	1,35821	1,36904
96	1,38021	1,39166	1,40340	1,41543	1,42778	1,44046	1,45350	1,46692	1,48073	1,49496
97	1,50965	1,52482	1,54051	1,55675	1,57359	1,59106	1,60924	1,62816	1,64792	1,66856
98	1,69020	1,71292	1,73684	1,76210	1,78888	1,81735	1,84775	1,88038	1,91558	1,95381
99	1,99564	2,04182	2,09342	2,15185	2,21924	2,29885	2,39620	2,52158	2,69810	2,99957

TABLE IV

Valeur de $\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$ de $\gamma = 0{,}0100$ à $\gamma = 0{,}0999$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,010	0,0001010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
11	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
12	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
13	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
14	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
15	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
16	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
17	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
18	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
19	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040
0,020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
21	4505	4548	4591	4635	4680	4724	4759	4813	4858	4903
22	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
23	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
24	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
25	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
26	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
27	7492	7548	7605	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
28	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
29	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,030	0,0009278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
31	9917	9982	*1005	*1011	*1017	*1025	*1031	*1038	*1044	*1051
32	0,001057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
33	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
34	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
35	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
36	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
37	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
38	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
39	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658
0,040	1667	1675	1684	1692	1701	1710	1718	1727	1736	1744
41	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
42	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1913	1922
43	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
44	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110
45	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
46	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
47	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
48	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
49	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620

$\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,050	0,002631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
51	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
52	2852	2863	2874	2885	2897	2908	2919	2931	2942	2953
53	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
54	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
55	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
56	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
57	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
58	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
59	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816
0,060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
61	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
62	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
63	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
64	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
65	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4606	4621	4635	4650
66	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
67	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
68	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
69	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,070	0,005269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
71	5426	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
72	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
73	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
74	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
75	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
76	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
77	6424	6442	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	6582
78	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
79	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6901	6919	6937
0,080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
81	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
82	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7475	7494
83	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7684
84	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876
85	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
86	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
87	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
88	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
89	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881

$$\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,090	0,008901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
91	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
92	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
93	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
94	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
95	9972	9994	* 1002	*1004	*1006	*1008	*1011	*1013	*1015	*1017
96	0,01020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
97	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
98	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
99	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109
0,10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	4250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4721	4778	4833	4888	4944

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,20	0,05000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5403	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6077	6141
22	9205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	*1007	*1016	*1025	*1034	*1043	*1052	*1061	*1070	*1080
28	0,1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1155	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275
0,30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1831	1841	1857	1871
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2378	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649

$\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,40	0,2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2387	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3307	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3775	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	4142
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970
0,50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6265	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8590	8640	8691	8741	8792	8844	8896	8948

Y	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,60	0,9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	*006
62	1,012	018	024	030	036	042	048	054	060	066
63	073	079	085	092	098	105	111	118	124	131
64	138	145	151	158	165	172	179	186	193	200
65	207	214	222	229	236	244	251	258	266	274
66	281	289	297	304	312	320	328	336	344	352
67	360	369	377	385	393	402	410	419	428	436
68	445	454	463	472	481	490	499	508	517	526
69	536	545	555	564	574	583	593	603	613	623
0,70	633	643	654	664	674	685	695	706	717	727
71	738	749	760	771	783	794	805	817	828	840
72	851	863	875	887	899	911	924	936	949	961
73	974	987	999	*012	*025	*039	*052	*065	*079	*092
74	2,106	120	134	148	162	177	191	206	220	235
75	250	265	280	296	311	327	342	358	374	390
76	407	423	440	456	473	490	508	525	542	560
77	578	596	614	632	651	669	688	707	727	746
78	766	785	805	825	846	866	887	908	929	950
79	972	994	*016	*038	*060	*083	*106	*129	*153	*176

$\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,80	3,200	224	249	273	298	323	348	374	400	427
81	453	480	507	535	562	590	619	648	677	706
82	736	766	796	827	858	889	921	953	986	*019
83	4,052	086	120	155	190	225	262	298	335	372
84	410	448	487	526	566	606	648	689	731	773
85	816	860	905	950	995	*042	*088	*136	*184	*233
86	5,283	333	384	436	489	542	597	652	708	765
87	822	881	941	*001	*063	*125	*189	*253	*319	*386
88	6,453	522	593	664	737	811	886	963	*041	*120
89	7,201	283	367	453	540	629	719	812	906	*002
0.90	8,100	200	302	406	513	621	732	846	962	*080
91	9,201	324	452	581	714	850	989	10,13	10,28	10,43
92	10,58	10,74	10,90	11,07	11,23	11,41	11,58	11,77	11,96	12,15
93	12,36	12,56	12,77	12,99	13,21	13,45	13,69	13,93	14,19	14,45
94	14,73	15,01	15,30	15,60	15,92	16,24	16,58	16,92	17,28	17,66
95	18,05	18,46	18,88	19,33	19,79	20,27	20,77	21,30	21,85	22,44
96	23,04	23,68	24,36	25,06	25,82	26,60	27,44	28,33	29,28	30,29
97	31,36	32,51	33,74	35,07	36,49	38,03	39,70	41,50	43,47	45,64
98	48,02	50,05	53,58	56,84	60,52	64,68	69,45	74,93	81,34	88,92
99	98,01	109,1	123,0	140,9	164,7	198,0	248,0	331,3	498,0	998,0

TABLE V

Valeurs de log $\frac{\gamma^2}{1-\gamma}$ de $\gamma = 0,0100$ à $\gamma = 0,999$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,010	$\bar{4}$,00436	$\bar{4}$,01305	$\bar{4}$,02165	$\bar{4}$,03018	$\bar{4}$,03860	$\bar{4}$,04796	$\bar{1}$,05525	$\bar{4}$,06343	$\bar{4}$,07156	$\bar{4}$,07962
0,011	$\bar{4}$,08776	$\bar{4}$,09549	$\bar{4}$,10333	$\bar{4}$,11110	$\bar{4}$,11878	$\bar{4}$,12642	$\bar{4}$,13399	$\bar{4}$,14149	$\bar{4}$,14892	$\bar{4}$,15630
0,012	$\bar{4}$,16360	$\bar{4}$,17087	$\bar{4}$,17805	$\bar{4}$,18519	$\bar{4}$,19226	$\bar{4}$,19928	$\bar{4}$,20625	$\bar{4}$,21315	$\bar{4}$,22001	$\bar{4}$,22682
0,013	$\bar{4}$,23352	$\bar{4}$,24027	$\bar{4}$,24691	$\bar{4}$,25351	$\bar{1}$,26006	$\bar{4}$,26656	$\bar{4}$,27303	$\bar{5}$,27943	$\bar{4}$,28580	$\bar{4}$,29210
0,014	$\bar{4}$,29838	$\bar{4}$,30461	$\bar{4}$,31079	$\bar{4}$,31694	$\bar{4}$,32302	$\bar{7}$,32908	$\bar{4}$,33509	$\bar{4}$,34107	$\bar{4}$,34700	$\bar{4}$,35290
0,015	$\bar{4}$,35874	$\bar{4}$,36457	$\bar{4}$,37033	$\bar{4}$,37608	$\bar{4}$,38178	$\bar{4}$,38744	$\bar{4}$,39307	$\bar{4}$,39867	$\bar{4}$,40424	$\bar{4}$,40976
0,016	$\bar{4}$,41524	$\bar{4}$,42071	$\bar{4}$,42613	$\bar{4}$,43152	$\bar{4}$,43686	$\bar{4}$,44219	$\bar{4}$,44749	$\bar{4}$,45275	$\bar{4}$,45798	$\bar{4}$,46318
0,017	$\bar{4}$,46735	$\bar{4}$,47349	$\bar{4}$,47859	$\bar{4}$,48368	$\bar{4}$,48872	$\bar{4}$,49375	$\bar{4}$,49873	$\bar{4}$,50370	$\bar{4}$,50864	$\bar{4}$,51354
0,018	$\bar{4}$,51843	$\bar{4}$,52329	$\bar{4}$,52812	$\bar{4}$,53292	$\bar{4}$,53771	$\bar{4}$,54245	$\bar{4}$,54717	$\bar{4}$,55183	$\bar{4}$,55656	$\bar{4}$,56121
0,019	$\bar{4}$,56583	$\bar{4}$,57044	$\bar{4}$,57442	$\bar{4}$,57958	$\bar{4}$,58411	$\bar{1}$,58861	$\bar{4}$,59312	$\bar{4}$,59758	$\bar{4}$,60203	$\bar{4}$,60643
0,020	$\bar{4}$,61083	$\bar{4}$,61522	$\bar{4}$,61956	$\bar{4}$,62391	$\bar{4}$,62821	$\bar{4}$,63250	$\bar{4}$,63678	$\bar{4}$,64102	$\bar{4}$,64525	$\bar{4}$,64947
0,021	$\bar{4}$,65336	$\bar{4}$,65782	$\bar{4}$,66199	$\bar{4}$,66611	$\bar{4}$,67021	$\bar{4}$,67432	$\bar{4}$,67838	$\bar{4}$,68245	$\bar{4}$,68649	$\bar{4}$,69050
0,022	$\bar{4}$,69450	$\bar{4}$,69849	$\bar{4}$,70245	$\bar{4}$,70639	$\bar{4}$,71034	$\bar{4}$,71424	$\bar{4}$,71825	$\bar{4}$,72203	$\bar{4}$,72588	$\bar{4}$,72974
0,023	$\bar{4}$,73357	$\bar{4}$,73737	$\bar{4}$,74117	$\bar{4}$,74496	$\bar{4}$,74872	$\bar{4}$,75247	$\bar{4}$,75619	$\bar{4}$,75992	$\bar{4}$,76362	$\bar{4}$,76731
0,024	$\bar{4}$,77097	$\bar{4}$,77463	$\bar{4}$,77828	$\bar{4}$,78190	$\bar{4}$,78551	$\bar{4}$,78911	$\bar{4}$,79270	$\bar{4}$,79626	$\bar{4}$,79981	$\bar{4}$,80335
0,025	$\bar{4}$,80688	$\bar{4}$,81038	$\bar{4}$,81388	$\bar{4}$,81737	$\bar{4}$,82083	$\bar{4}$,82430	$\bar{4}$,82774	$\bar{4}$,83117	$\bar{4}$,83459	$\bar{4}$,83800
0,026	$\bar{4}$,84138	$\bar{4}$,84477	$\bar{4}$,84813	$\bar{4}$,85149	$\bar{4}$,85482	$\bar{4}$,85816	$\bar{4}$,86147	$\bar{4}$,86477	$\bar{4}$,86806	$\bar{4}$,87134
0,027	$\bar{4}$,87461	$\bar{4}$,87787	$\bar{4}$,88112	$\bar{4}$,88434	$\bar{4}$,88757	$\bar{4}$,89077	$\bar{4}$,89398	$\bar{4}$,89716	$\bar{4}$,90032	$\bar{4}$,90349
0,028	$\bar{4}$,90672	$\bar{4}$,90980	$\bar{4}$,91292	$\bar{4}$,91605	$\bar{4}$,91915	$\bar{4}$,92224	$\bar{4}$,92534	$\bar{4}$,92841	$\bar{4}$,93147	$\bar{4}$,93454
0,020	$\bar{4}$,93758	$\bar{4}$,94061	$\bar{4}$,94363	$\bar{4}$,94665	$\bar{4}$,94996	$\bar{4}$,95264	$\bar{4}$,95563	$\bar{4}$,95861	$\bar{4}$,96158	$\bar{4}$,96452

$\log \frac{\gamma^2}{1-\gamma}$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,030	$\bar{4}$,96747	$\bar{4}$,97041	$\bar{4}$,97334	$\bar{4}$,97624	$\bar{4}$,97915	$\bar{1}$,98205	$\bar{4}$,98494	$\bar{4}$,98782	$\bar{4}$,99079	$\bar{4}$,99355
0,031	$\bar{4}$,99640	$\bar{4}$,99924	$\bar{3}$,00207	$\bar{3}$,00487	$\bar{3}$,00772	$\bar{3}$,01052	$\bar{3}$,01333	$\bar{3}$,01611	$\bar{3}$,01889	$\bar{3}$,02166
0,032	$\bar{3}$,02442	$\bar{3}$,02719	$\bar{3}$,02993	$\bar{3}$,03266	$\bar{3}$,03540	$\bar{3}$,03811	$\bar{3}$,04083	$\bar{4}$,04354	$\bar{3}$,04622	$\bar{3}$,04892
0,033	$\bar{3}$,05159	$\bar{3}$,05428	$\bar{3}$,05694	$\bar{3}$,05959	$\bar{3}$,06225	$\bar{3}$,06488	$\bar{3}$,06752	$\bar{3}$,07015	$\bar{3}$,07277	$\bar{3}$,07538
0,034	$\bar{3}$,07798	$\bar{3}$,08057	$\bar{3}$,08317	$\bar{3}$,08574	$\bar{3}$,08832	$\bar{3}$,09089	$\bar{3}$,09345	$\bar{3}$,09600	$\bar{3}$,09854	$\bar{3}$,10109
0,035	$\bar{3}$,10361	$\bar{3}$,10614	$\bar{3}$,10864	$\bar{3}$,11114	$\bar{3}$,11365	$\bar{3}$,11616	$\bar{3}$,11864	$\bar{3}$,12113	$\bar{3}$,12359	$\bar{3}$,12606
0,036	$\bar{3}$,12852	$\bar{3}$,13099	$\bar{3}$,13343	$\bar{3}$,13588	$\bar{3}$,13833	$\bar{3}$,14073	$\bar{3}$,14315	$\bar{3}$,14558	$\bar{3}$,14798	$\bar{3}$,15039
0,037	$\bar{3}$,15277	$\bar{3}$,15520	$\bar{3}$,15754	$\bar{3}$,15993	$\bar{3}$,16229	$\bar{3}$,16466	$\bar{3}$,16702	$\bar{3}$,16937	$\bar{3}$,17171	$\bar{3}$,17406
0,038	$\bar{3}$,17638	$\bar{3}$,17871	$\bar{3}$,18104	$\bar{3}$,18336	$\bar{3}$,18567	$\bar{3}$,18797	$\bar{3}$,19028	$\bar{3}$,19256	$\bar{3}$,19485	$\bar{3}$,19713
0,039	$\bar{3}$,19940	$\bar{3}$,20168	$\bar{3}$,20395	$\bar{3}$,20619	$\bar{3}$,20846	$\bar{3}$,21070	$\bar{3}$,21295	$\bar{3}$,21517	$\bar{3}$,21740	$\bar{3}$,21962
0,040	$\bar{3}$,22185	$\bar{3}$,22405	$\bar{3}$,22628	$\bar{3}$,22848	$\bar{3}$,23067	$\bar{3}$,23288	$\bar{3}$,23506	$\bar{3}$,23723	$\bar{3}$,23941	$\bar{3}$,24158
0,041	$\bar{3}$,24374	$\bar{3}$,24591	$\bar{3}$,24807	$\bar{3}$,25022	$\bar{3}$,25236	$\bar{3}$,25451	$\bar{3}$,25663	$\bar{3}$,25878	$\bar{3}$,26090	$\bar{3}$,26301
0,042	$\bar{3}$,26513	$\bar{3}$,26724	$\bar{3}$,26935	$\bar{3}$,27145	$\bar{3}$,27356	$\bar{3}$,27564	$\bar{3}$,27773	$\bar{3}$,27981	$\bar{3}$,28188	$\bar{3}$,28396
0,043	$\bar{3}$,28603	$\bar{3}$,28809	$\bar{3}$,29014	$\bar{3}$,29220	$\bar{3}$,29425	$\bar{3}$,29630	$\bar{3}$,29834	$\bar{3}$,30037	$\bar{3}$,30239	$\bar{3}$,30442
0,044	$\bar{3}$,30644	$\bar{3}$,30847	$\bar{3}$,31047	$\bar{3}$,31248	$\bar{3}$,31448	$\bar{3}$,31649	$\bar{3}$,31847	$\bar{3}$,32048	$\bar{3}$,32247	$\bar{3}$,32445
0,045	$\bar{3}$,32642	$\bar{3}$,32840	$\bar{3}$,33037	$\bar{3}$,33233	$\bar{3}$,33430	$\bar{3}$,33624	$\bar{3}$,33819	$\bar{3}$,34016	$\bar{3}$,34210	$\bar{3}$,34403
0,046	$\bar{3}$,34597	$\bar{3}$,34790	$\bar{3}$,34982	$\bar{3}$,35175	$\bar{3}$,35367	$\bar{3}$,35558	$\bar{3}$,35750	$\bar{3}$,35941	$\bar{3}$,36132	$\bar{3}$,36320
0,047	$\bar{3}$,36511	$\bar{3}$,36699	3,36888	$\bar{3}$,37076	$\bar{3}$,37265	$\bar{3}$,37452	$\bar{3}$,37640	$\bar{3}$,37827	$\bar{3}$,38013	$\bar{3}$,38200
0,048	$\bar{3}$,38384	$\bar{3}$,38571	$\bar{3}$,38755	$\bar{3}$,38940	$\bar{3}$,39125	$\bar{3}$,39307	$\bar{3}$,39492	$\bar{3}$,39674	$\bar{3}$,39857	$\bar{3}$,40039
0,049	$\bar{3}$,40222	$\bar{3}$,40403	$\bar{3}$,40585	$\bar{3}$,40766	$\bar{3}$,40946	$\bar{3}$,41137	$\bar{3}$,41305	$\bar{3}$,41486	$\bar{3}$,41664	3,41843

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,050	$\bar{3}$,42022	$\bar{3}$,42200	$\bar{3}$,42377	$\bar{3}$,42555	$\bar{3}$,42732	$\bar{3}$,42909	$\bar{3}$,43085	$\bar{3}$,43262	$\bar{3}$,43436	$\bar{3}$,43613
0,051	$\bar{3}$,43787	$\bar{3}$,43962	$\bar{3}$,44137	$\bar{3}$,44311	$\bar{3}$,44484	$\bar{3}$,44658	$\bar{3}$,44831	$\bar{3}$,45003	$\bar{3}$,45176	$\bar{3}$,45349
0,052	$\bar{3}$,45519	$\bar{3}$,45692	$\bar{3}$,45862	$\bar{3}$,46033	$\bar{3}$,46203	$\bar{3}$,46374	$\bar{3}$,46545	$\bar{4}$,46713	$\bar{3}$,46882	$\bar{3}$,47052
0,053	$\bar{3}$,47221	$\bar{3}$,47388	$\bar{3}$,47556	$\bar{3}$,47725	$\bar{3}$,47891	$\bar{3}$,48058	$\bar{3}$,48225	$\bar{3}$,48391	$\bar{3}$:48558	$\bar{3}$,48724
0,054	$\bar{3}$,48889	$\bar{3}$,49055	$\bar{3}$,49220	$\bar{3}$,49385	$\bar{3}$,49549	$\bar{3}$,49614	$\bar{3}$,49876	$\bar{3}$,50041	$\bar{3}$,50204	$\bar{3}$,50366
0,055	$\bar{3}$,50529	$\bar{3}$,50691	$\bar{3}$,50854	$\bar{3}$,51017	$\bar{3}$,51177	$\bar{3}$,51338	$\bar{3}$,51498	$\bar{3}$,51661	$\bar{3}$,51820	$\bar{3}$,51980
0,056	$\bar{3}$,52141	$\bar{3}$,52299	$\bar{3}$,52460	$\bar{3}$,52619	$\bar{3}$,52777	$\bar{3}$,52936	$\bar{3}$,53094	$\bar{3}$,53251	$\bar{3}$,53410	$\bar{3}$,53566
0,057	$\bar{3}$,53723	$\bar{3}$,53881	$\bar{3}$,54038	$\bar{3}$,54193	$\bar{3}$,54349	$\bar{3}$,54506	$\bar{3}$,54660	$\bar{3}$,54817	$\bar{3}$,54972	$\bar{3}$,55126
0,058	$\bar{3}$,55281	$\bar{3}$,55436	$\bar{3}$,55588	$\bar{3}$,55743	$\bar{3}$,55895	$\bar{3}$,56050	$\bar{3}$,56203	$\bar{3}$,56353	$\bar{3}$,56508	$\bar{3}$,56660
0,059	$\bar{3}$,56811	$\bar{3}$,56964	$\bar{3}$,57114	$\bar{3}$,57265	$\bar{3}$,57418	$\bar{3}$,57568	$\bar{3}$,57619	$\bar{3}$:57867	$\bar{3}$,58018	$\bar{3}$,58169
0,060	$\bar{3}$,58317	$\bar{3}$,58466	$\bar{3}$,58616	$\bar{3}$,58765	$\bar{3}$,58914	$\bar{3}$,59062	$\bar{3}$,59209	$\bar{3}$,59358	$\bar{3}$,59504	$\bar{3}$,59653
0,061	$\bar{3}$,59799	$\bar{3}$,59946	$\bar{3}$,60093	$\bar{3}$,60239	$\bar{3}$,60386	$\bar{3}$,60533	$\bar{3}$,60677	$\bar{3}$,60824	$\bar{3}$,60968	$\bar{3}$,61113
0,062	$\bar{3}$,61258	$\bar{3}$,61402	$\bar{3}$,61547	$\bar{3}$,61692	$\bar{3}$,61834	$\bar{3}$,61979	$\bar{3}$,62122	$\bar{3}$,62266	$\bar{3}$,62409	$\bar{3}$,62551
0,063	$\bar{3}$,62694	$\bar{3}$,62837	$\bar{3}$,62979	$\bar{3}$,63120	$\bar{3}$,63263	$\bar{3}$,63403	$\bar{3}$,63546	$\bar{3}$,63686	$\bar{3}$,63827	$\bar{3}$,63968
0,064	$\bar{3}$,64108	$\bar{3}$,64249	$\bar{3}$,64390	$\bar{3}$,64528	$\bar{3}$,64669	$\bar{3}$,64808	$\bar{3}$,64946	$\bar{3}$,65085	$\bar{3}$,65227	$\bar{3}$,65362
0,065	$\bar{3}$,65501	$\bar{3}$,55639	$\bar{3}$,65778	$\bar{3}$,65915	$\bar{3}$,66053	$\bar{3}$,66190	$\bar{3}$,66327	$\bar{3}$,66465	$\bar{3}$,66602	$\bar{3}$,66739
0,066	$\bar{3}$,66873	$\bar{3}$,67010	$\bar{3}$,67147	$\bar{3}$,67281	$\bar{3}$,67418	$\bar{3}$,67553	$\bar{3}$,67687	$\bar{3}$,67824	$\bar{3}$,67959	$\bar{3}$,68093
0,067	$\bar{3}$,68226	$\bar{3}$,68360	$\bar{3}$,68495	$\bar{3}$,68630	$\bar{3}$,68762	$\bar{3}$,68895	$\bar{3}$,69030	$\bar{3}$,69162	$\bar{3}$,69295	$\bar{3}$,69428
0,068	$\bar{3}$,69560	$\bar{3}$,69693	$\bar{3}$,69824	$\bar{3}$,69956	$\bar{3}$,70089	$\bar{3}$,70220	$\bar{3}$,70350	$\bar{3}$,70483	$\bar{3}$,70614	$\bar{3}$,70744
0,069	$\bar{3}$,70875	$\bar{3}$,71006	$\bar{3}$,71136	$\bar{3}$,71265	$\bar{3}$,71396	$\bar{3}$,71521	$\bar{3}$,71655	$\bar{3}$,71781	$\bar{3}$,71911	$\bar{3}$,72013

$\log \frac{\gamma^2}{1-\gamma}$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,070	$\bar{3}$,72172	$\bar{3}$,72300	$\bar{3}$,72429	$\bar{3}$,72558	$\bar{3}$,72684	$\bar{3}$,72813	$\bar{3}$,72940	$\bar{3}$,73068	$\bar{3}$,73195	$\bar{3}$,73324
0,071	$\bar{3}$,73405	$\bar{3}$,73577	$\bar{3}$,73704	$\bar{3}$,73830	$\bar{3}$,73957	$\bar{3}$,74084	$\bar{3}$,74208	$\bar{3}$,74335	$\bar{3}$,74460	$\bar{3}$,74587
0,072	$\bar{3}$,74711	$\bar{3}$,74838	$\bar{3}$,74963	$\bar{3}$,75087	$\bar{3}$,75212	$\bar{3}$,75337	$\bar{3}$,75461	$\bar{3}$,75584	$\bar{3}$,75709	$\bar{3}$,75833
0,073	$\bar{3}$,75956	$\bar{3}$,76081	$\bar{3}$,76203	$\bar{3}$,76326	$\bar{3}$,76451	$\bar{3}$,76573	$\bar{3}$,76696	$\bar{3}$,76819	$\bar{3}$,76942	$\bar{3}$,77062
0,074	$\bar{3}$,77185	$\bar{3}$,77308	$\bar{3}$,77428	$\bar{3}$,77551	$\bar{3}$,77672	$\bar{3}$,77794	$\bar{3}$,77915	$\bar{3}$,78036	$\bar{3}$,78156	$\bar{3}$,78277
0,075	$\bar{3}$,78398	$\bar{3}$,78519	$\bar{3}$,78639	$\bar{3}$,78758	$\bar{3}$,78879	$\bar{3}$,78999	$\bar{3}$,79118	$\bar{3}$,79239	$\bar{3}$,79357	$\bar{3}$,79476
0,076	$\bar{3}$,79595	$\bar{3}$,79714	$\bar{3}$,79832	$\bar{3}$,79951	$\bar{3}$,80070	$\bar{3}$,80188	$\bar{3}$,80307	$\bar{3}$,80426	$\bar{3}$,80542	$\bar{3}$,80661
0,077	$\bar{3}$,80778	$\bar{3}$,80895	$\bar{3}$,81013	$\bar{3}$,81130	$\bar{3}$,81247	$\bar{3}$,81363	$\bar{3}$,81480	$\bar{3}$,81597	$\bar{3}$,81713	$\bar{3}$,81830
0,078	$\bar{3}$,81945	$\bar{3}$,82062	$\bar{3}$,82178	$\bar{3}$,82293	$\bar{3}$,82410	$\bar{2}$,82524	$\bar{3}$,82639	$\bar{3}$,82754	$\bar{3}$,82871	$\bar{3}$,82985
0,079	$\bar{3}$,83100	$\bar{3}$,83215	$\bar{3}$,83329	$\bar{3}$,83442	$\bar{3}$,83557	$\bar{3}$,83672	$\bar{3}$,83784	$\bar{3}$,83899	$\bar{3}$,84012	$\bar{3}$,84126
0,080	$\bar{3}$,84239	$\bar{3}$,84352	$\bar{3}$,84465	$\bar{3}$,84579	$\bar{3}$,84692	$\bar{3}$,84805	$\bar{3}$,84918	$\bar{3}$,85028	$\bar{3}$,85141	$\bar{3}$,85254
0,081	$\bar{3}$,85336	$\bar{3}$,85477	$\bar{3}$,85590	$\bar{3}$,85701	$\bar{3}$,85811	$\bar{3}$,85924	$\bar{3}$,86035	$\bar{3}$,86146	$\bar{3}$,86256	$\bar{3}$,86367
0,082	$\bar{3}$,86478	$\bar{3}$,86588	$\bar{3}$,86699	$\bar{3}$,86810	$\bar{3}$,86921	$\bar{3}$,87029	$\bar{3}$,87140	$\bar{3}$,87251	$\bar{3}$,87360	$\bar{3}$,87468
0,083	$\bar{3}$,87579	$\bar{3}$,87688	$\bar{3}$,87797	$\bar{3}$,87907	$\bar{3}$,88016	$\bar{3}$,88125	$\bar{3}$,88233	$\bar{3}$,88342	$\bar{3}$,88449	$\bar{3}$,88558
0,084	$\bar{3}$,88666	$\bar{3}$,88775	$\bar{3}$,88882	$\bar{3}$,88991	$\bar{3}$,89097	$\bar{3}$,89206	$\bar{3}$,89313	$\bar{3}$,89420	$\bar{3}$,89528	$\bar{3}$,89635
0,085	$\bar{3}$,89742	$\bar{3}$,89849	$\bar{3}$,89955	$\bar{3}$,90062	$\bar{3}$,90169	$\bar{3}$,90276	$\bar{3}$,90380	$\bar{3}$,90489	$\bar{3}$,90594	3,90699
0,086	$\bar{3}$,90805	$\bar{3}$,90910	$\bar{3}$,91017	$\bar{3}$,91122	$\bar{3}$,91226	$\bar{3}$,91333	$\bar{3}$,91438	$\bar{3}$,91543	$\bar{3}$,91647	$\bar{3}$,91752
0,087	$\bar{3}$,91857	$\bar{3}$,91962	$\bar{3}$,92066	$\bar{3}$,92169	$\bar{3}$,92274	$\bar{3}$,92379	$\bar{3}$,92481	$\bar{3}$,92586	$\bar{3}$,92689	$\bar{3}$,92794
0,088	$\bar{3}$,92897	$\bar{3}$,93001	$\bar{3}$,93104	$\bar{3}$,93207	$\bar{3}$,93310	$\bar{3}$,93412	$\bar{3}$,93515	$\bar{3}$,93618	$\bar{3}$,93721	$\bar{3}$,93823
0,089	$\bar{3}$,93926	$\bar{3}$,94029	$\bar{3}$,94130	$\bar{3}$,94232	$\bar{3}$,94335	$\bar{3}$,94436	$\bar{3}$,94539	$\bar{3}$,94640	$\bar{3}$,94742	$\bar{3}$,94843

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,090	$\bar{3}$,94944	$\bar{3}$,95045	$\bar{3}$,95147	$\bar{3}$,95248	$\bar{3}$,95349	$\bar{3}$,95450	$\bar{3}$,95551	$\bar{3}$,95651	$\bar{3}$,95752	$\bar{3}$,95851
0,091	$\bar{3}$,95952	$\bar{3}$,96052	$\bar{3}$,96151	$\bar{3}$,96252	$\bar{3}$,96353	$\bar{3}$,96452	$\bar{3}$,96552	$\bar{3}$,96651	$\bar{3}$,96750	$\bar{3}$,96850
0,092	$\bar{3}$,96949	$\bar{3}$,97048	$\bar{3}$,97147	$\bar{3}$,97246	$\bar{3}$,97345	$\bar{3}$,97443	$\bar{3}$,97542	$\bar{3}$,97641	$\bar{3}$,97740	$\bar{3}$,97838
0,093	$\bar{3}$,97935	$\bar{3}$,98034	$\bar{3}$,98133	$\bar{3}$,98230	$\bar{3}$,98328	$\bar{3}$,98425	$\bar{3}$,98524	$\bar{3}$,98621	$\bar{3}$,98718	$\bar{3}$,98816
0,094	$\bar{3}$,98913	$\bar{3}$,99010	$\bar{3}$,99107	$\bar{3}$,99204	$\bar{3}$,99300	$\bar{3}$,99397	$\bar{3}$,99494	$\bar{3}$,99591	$\bar{3}$,99688	$\bar{3}$,99784
0,095	$\bar{3}$,99879	$\bar{3}$,99976	$\bar{2}$,00073	$\bar{2}$,00168	$\bar{2}$,00264	$\bar{2}$,00359	$\bar{2}$,00456	$\bar{2}$,00551	$\bar{2}$,00648	$\bar{2}$,00742
0,096	$\bar{2}$,00837	$\bar{2}$,00932	$\bar{2}$,01029	$\bar{2}$,01124	$\bar{2}$,01218	$\bar{2}$,01313	$\bar{2}$,01408	$\bar{2}$,01503	$\bar{2}$,01598	$\bar{2}$,01690
0,097	$\bar{2}$,01785	$\bar{2}$,01880	$\bar{2}$,01975	$\bar{2}$,02068	$\bar{2}$,02162	$\bar{2}$,02255	$\bar{2}$,02350	$\bar{2}$,02443	$\bar{2}$,02538	$\bar{2}$,02631
0,098	$\bar{2}$,02725	$\bar{2}$,02818	$\bar{2}$,02911	$\bar{2}$,03004	$\bar{2}$,03099	$\bar{2}$,03191	$\bar{2}$,03284	$\bar{2}$,03377	$\bar{2}$,03470	$\bar{2}$,03563
0,099	$\bar{2}$,03656	$\bar{2}$,03746	$\bar{2}$,03839	$\bar{2}$,03932	$\bar{2}$,04025	$\bar{2}$,04116	$\bar{2}$,04208	$\bar{2}$,04301	$\bar{2}$,04392	$\bar{2}$,04485
0,10	$\bar{2}$,04576	$\bar{2}$,05488	$\bar{2}$,06392	$\bar{2}$,07289	$\bar{2}$,08175	$\bar{2}$,09056	$\bar{2}$,09928	$\bar{2}$,10791	$\bar{2}$,11648	$\bar{2}$,12498
0,11	$\bar{2}$,13339	$\bar{2}$,14174	$\bar{2}$,15003	$\bar{2}$,15824	$\bar{1}$,16637	$\bar{2}$,17446	$\bar{2}$,18247	$\bar{2}$,19042	$\bar{2}$,19829	$\bar{2}$,20612
0,12	$\bar{2}$,21388	$\bar{2}$,22159	$\bar{2}$,22923	$\bar{2}$,23682	$\bar{2}$,24434	$\bar{2}$,25181	$\bar{2}$,25923	$\bar{2}$,26659	$\bar{2}$,27390	$\bar{2}$,28116
0,13	$\bar{2}$,28836	$\bar{2}$,29552	$\bar{2}$,30262	$\bar{2}$,30968	$\bar{2}$,31668	$\bar{2}$,32364	$\bar{2}$,33057	$\bar{2}$,33743	$\bar{2}$,34425	$\bar{2}$,35102
0,14	$\bar{2}$,35776	$\bar{2}$,36455	$\bar{2}$,37109	$\bar{2}$,37770	$\bar{2}$,38425	$\bar{2}$,39077	$\bar{2}$,39724	$\bar{2}$,40369	$\bar{2}$,41008	$\bar{2}$,41645
0,15	$\bar{2}$,42276	$\bar{2}$,42905	$\bar{2}$,43528	$\bar{2}$,44150	$\bar{2}$,44767	$\bar{2}$,45380	$\bar{2}$,45990	$\bar{2}$,46507	$\bar{2}$,47201	$\bar{2}$,47800
0,16	$\bar{2}$,48396	$\bar{2}$,48990	$\bar{2}$,49580	$\bar{2}$,50155	$\bar{2}$,50747	$\bar{2}$,51327	$\bar{2}$,51905	$\bar{2}$,52479	$\bar{2}$,53050	$\bar{2}$,53618
0,17	$\bar{2}$,54182	$\bar{2}$,54745	$\bar{2}$,55303	$\bar{2}$,55859	$\bar{2}$,56412	$\bar{2}$,56963	$\bar{2}$,57509	$\bar{2}$,58054	$\bar{2}$,58597	$\bar{2}$,59136
0,18	$\bar{2}$,59673	$\bar{2}$,60208	$\bar{2}$,60739	$\bar{2}$,61268	$\bar{2}$,61795	$\bar{2}$,62318	$\bar{2}$,62840	$\bar{2}$,63359	$\bar{2}$,63876	$\bar{2}$,64390
0,19	$\bar{2}$,64901	$\bar{2}$,65411	$\bar{2}$,65919	$\bar{2}$,66425	$\bar{2}$,66926	$\bar{2}$,67426	$\bar{2}$,67926	$\bar{2}$,68422	$\bar{2}$,68917	$\bar{2}$,69407

$\log \frac{\gamma^2}{1-\gamma}$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,20	$\bar{2}$,69897	$\bar{2}$,70385	$\bar{2}$,70870	$\bar{2}$,71354	$\bar{2}$,71835	$\bar{2}$,72313	$\bar{2}$,72792	$\bar{2}$,73267	$\bar{2}$,73739	$\bar{2}$,74212
0,21	$\bar{2}$,74681	$\bar{2}$,75148	$\bar{2}$,75615	$\bar{2}$,76079	$\bar{2}$,76540	$\bar{2}$,77001	$\bar{2}$,77458	$\bar{2}$,77916	$\bar{2}$,78371	$\bar{2}$,78823
0,22	$\bar{2}$,79275	$\bar{2}$,79724	$\bar{2}$,80172	$\bar{2}$,80618	$\bar{2}$,81064	$\bar{2}$,81506	$\bar{2}$,81948	$\bar{2}$,82388	$\bar{2}$,82824	$\bar{2}$,83263
0,23	$\bar{2}$,83697	$\bar{2}$,84129	$\bar{2}$,84562	$\bar{2}$,84992	$\bar{2}$,85421	$\bar{2}$,85848	$\bar{2}$,86273	$\bar{2}$,86698	$\bar{2}$,87121	$\bar{2}$,87542
0,24	$\bar{2}$,87961	$\bar{2}$,88380	$\bar{2}$,88797	$\bar{2}$,89212	$\bar{2}$,89626	$\bar{2}$,90039	$\bar{2}$,90451	$\bar{2}$,90861	$\bar{2}$,91268	$\bar{2}$,91676
0,25	$\bar{2}$,92082	$\bar{2}$,92486	$\bar{2}$,92890	$\bar{2}$,93292	$\bar{2}$,93692	$\bar{2}$,94092	$\bar{2}$,94491	$\bar{2}$,94887	$\bar{2}$,95284	$\bar{2}$,95678
0,26	$\bar{2}$,96071	$\bar{2}$,96464	$\bar{2}$,96854	$\bar{2}$,97245	$\bar{2}$,97632	$\bar{2}$,98021	$\bar{2}$,98406	$\bar{2}$,98792	$\bar{2}$,99175	$\bar{2}$,99598
0,27	$\bar{2}$,99940	$\bar{1}$,00321	$\bar{1}$,00701	$\bar{1}$,01079	$\bar{1}$,01456	$\bar{1}$,01832	$\bar{1}$,02208	$\bar{1}$,02582	$\bar{1}$,02954	$\bar{1}$,03326
0,28	$\bar{1}$,03699	$\bar{1}$,04069	$\bar{1}$,04438	$\bar{1}$,04806	$\bar{1}$,05173	$\bar{1}$,05537	$\bar{1}$,05904	$\bar{1}$,06267	$\bar{1}$,06630	$\bar{1}$,06993
0,29	$\bar{1}$,07354	$\bar{1}$,07713	$\bar{1}$,08073	$\bar{1}$,08432	$\bar{1}$,08790	$\bar{1}$,09145	$\bar{1}$,09501	$\bar{1}$,09856	$\bar{1}$,10210	$\bar{1}$,10562
0,30	$\bar{1}$,10914	$\bar{1}$,11226	$\bar{1}$,11616	$\bar{1}$,11965	$\bar{1}$,12313	$\bar{1}$,12662	$\bar{1}$,13008	$\bar{1}$,13355	$\bar{1}$,13699	$\bar{1}$,14044
0,31	$\bar{1}$,14387	$\bar{1}$,14730	$\bar{1}$,15071	$\bar{1}$,15412	$\bar{1}$,15754	$\bar{1}$,16093	$\bar{1}$,16432	$\bar{1}$,16790	$\bar{1}$,17108	$\bar{1}$,17443
0,32	$\bar{1}$,17779	$\bar{1}$,18115	$\bar{1}$,18449	$\bar{1}$,18781	$\bar{1}$,19115	$\bar{1}$,19446	$\bar{1}$,19778	$\bar{1}$,20108	$\bar{1}$,20437	$\bar{1}$,20768
0,33	$\bar{1}$,21095	$\bar{1}$,21423	$\bar{1}$,21750	$\bar{1}$,22075	$\bar{1}$,22403	$\bar{1}$,22726	$\bar{1}$,23051	$\bar{1}$,23375	$\bar{1}$,23698	$\bar{1}$,24020
0,34	$\bar{1}$,24342	$\bar{1}$,24661	$\bar{1}$,24983	$\bar{1}$,25301	$\bar{1}$,25622	$\bar{1}$,25940	$\bar{1}$,26258	$\bar{1}$,26575	$\bar{1}$,26891	$\bar{1}$,27208
0,35	$\bar{1}$,27523	$\bar{1}$,27838	$\bar{1}$,28150	$\bar{1}$,28464	$\bar{1}$,28777	$\bar{1}$,29090	$\bar{1}$,29401	$\bar{1}$,29713	$\bar{1}$,30022	$\bar{1}$,30332
0,36	$\bar{1}$,30642	$\bar{1}$,30952	$\bar{1}$,31260	$\bar{1}$,31568	$\bar{1}$,31874	$\bar{1}$,32181	$\bar{1}$,32487	$\bar{1}$,32794	$\bar{1}$,33098	$\bar{1}$,33403
0,37	$\bar{1}$,33706	$\bar{1}$,34009	$\bar{1}$,34312	$\bar{1}$,34615	$\bar{1}$,34917	$\bar{1}$,35218	$\bar{1}$,35502	$\bar{1}$,35819	$\bar{1}$,36119	$\bar{1}$,36419
0,38	$\bar{1}$,36717	$\bar{1}$,37015	$\bar{1}$,37313	$\bar{1}$,37611	$\bar{1}$,37908	$\bar{1}$,38204	$\bar{1}$,38501	$\bar{1}$,38796	$\bar{1}$,39091	$\bar{1}$,39386
0,39	$\bar{1}$,39679	$\bar{1}$,39974	$\bar{1}$,40268	$\bar{1}$,40559	$\bar{1}$,40853	$\bar{1}$,41144	$\bar{1}$,41136	$\bar{1}$,41726	$\bar{1}$,42016	$\bar{1}$,42307

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,40	$\bar{1}$,42597	$\bar{1}$,42885	$\bar{1}$,43176	$\bar{1}$,43465	$\bar{1}$,43751	$\bar{1}$,44040	$\bar{1}$,44327	$\bar{1}$,44613	$\bar{1}$,44900	$\bar{1}$,45185
0,41	$\bar{1}$,45471	$\bar{1}$,45756	$\bar{1}$,46042	$\bar{1}$,46326	$\bar{1}$,46610	$\bar{1}$,46894	$\bar{1}$,47177	$\bar{1}$,47461	$\bar{1}$,47744	$\bar{1}$,48024
0,42	$\bar{1}$,48307	$\bar{1}$,48588	$\bar{1}$,48869	$\bar{1}$,49150	$\bar{1}$,49432	$\bar{1}$,49711	$\bar{1}$,49991	$\bar{1}$,50271	$\bar{1}$,50548	$\bar{1}$,50828
0,43	$\bar{1}$,51107	$\bar{1}$,51345	$\bar{1}$,51661	$\bar{1}$,51941	$\bar{1}$,52216	$\bar{1}$,52493	$\bar{1}$,52770	$\bar{1}$,53045	$\bar{1}$,53320	$\bar{1}$,53596
0,44	$\bar{1}$,53871	$\bar{1}$,54147	$\bar{1}$,54421	$\bar{1}$,54694	$\bar{1}$,54969	$\bar{1}$,55243	$\bar{1}$,55515	$\bar{1}$,55789	$\bar{1}$,56062	$\bar{1}$,56335
0,45	$\bar{1}$,56606	$\bar{1}$,56879	$\bar{1}$,57140	$\bar{1}$,57421	$\bar{1}$,57693	$\bar{1}$,57962	$\bar{1}$,58232	$\bar{1}$,58504	$\bar{1}$,58774	$\bar{1}$,59042
0,46	$\bar{1}$,59313	$\bar{1}$,59581	$\bar{1}$,59850	$\bar{1}$,60119	$\bar{1}$,60388	$\bar{1}$,60655	$\bar{1}$,60924	$\bar{1}$,61191	$\bar{1}$,61459	$\bar{1}$,61725
0,47	$\bar{1}$,61992	$\bar{1}$,62258	$\bar{1}$,62525	$\bar{1}$,62791	$\bar{1}$,63057	$\bar{1}$,63322	$\bar{1}$,63589	$\bar{1}$,63854	$\bar{1}$,64119	$\bar{1}$,64384
0,48	$\bar{1}$,64648	$\bar{1}$,64913	$\bar{1}$,65177	$\bar{1}$,65441	$\bar{1}$,65705	$\bar{1}$,65967	$\bar{1}$,66232	$\bar{1}$,66494	$\bar{1}$,66757	$\bar{1}$,67020
0,49	$\bar{1}$,67283	$\bar{1}$,67544	$\bar{1}$,67808	$\bar{1}$,68069	$\bar{1}$,68331	$\bar{1}$,68593	$\bar{1}$,68853	$\bar{1}$,69115	$\bar{1}$,69376	$\bar{1}$,69636
0,50	$\bar{1}$,69897	$\bar{1}$,70158	$\bar{1}$,70417	$\bar{1}$,70678	$\bar{1}$,70938	$\bar{1}$,71197	$\bar{1}$,71457	$\bar{1}$,71717	$\bar{1}$,71975	$\bar{1}$,72236
0,51	$\bar{1}$,72494	$\bar{1}$,72753	$\bar{1}$,73012	$\bar{1}$,73271	$\bar{1}$,73528	$\bar{1}$,73788	$\bar{1}$,74045	$\bar{1}$,74303	$\bar{1}$,74561	$\bar{1}$,74819
0,52	$\bar{1}$,75076	$\bar{1}$,75334	$\bar{1}$,75591	$\bar{1}$,75848	$\bar{1}$,76105	$\bar{1}$,76363	$\bar{1}$,76620	$\bar{1}$,76876	$\bar{1}$,77132	$\bar{1}$,77390
0,53	$\bar{1}$,77646	$\bar{1}$,77901	$\bar{1}$,78157	$\bar{1}$,78414	$\bar{1}$,78669	$\bar{1}$,78925	$\bar{1}$,79180	$\bar{1}$,79436	$\bar{1}$,79692	$\bar{1}$,79948
0,54	$\bar{1}$,80202	$\bar{1}$,80459	$\bar{1}$,80713	$\bar{1}$,80968	$\bar{1}$,81224	$\bar{1}$,81479	$\bar{1}$,81732	$\bar{1}$,81988	$\bar{1}$,82242	$\bar{1}$,82496
0,55	$\bar{1}$,82751	$\bar{1}$,83005	$\bar{1}$,83260	$\bar{1}$,83515	$\bar{1}$,83769	$\bar{1}$,84022	$\bar{1}$,84276	$\bar{1}$,84532	$\bar{1}$,84784	$\bar{1}$,85038
0,56	$\bar{1}$,85293	$\bar{1}$,85546	$\bar{1}$,85801	$\bar{1}$,86054	$\bar{1}$,86307	$\bar{1}$,86561	$\bar{1}$,86815	$\bar{1}$,87067	$\bar{1}$,87322	$\bar{1}$,87574
0,57	$\bar{1}$,87827	$\bar{1}$,88082	$\bar{1}$,88336	$\bar{1}$,88587	$\bar{1}$,88841	$\bar{1}$,89095	$\bar{1}$,89347	$\bar{1}$,89602	$\bar{1}$,89855	$\bar{1}$,90108
0,58	$\bar{1}$,90361	$\bar{1}$,90615	$\bar{1}$,90866	$\bar{1}$,91120	$\bar{1}$,91373	$\bar{1}$,91627	$\bar{1}$,91880	$\bar{1}$,92133	$\bar{1}$,92386	$\bar{1}$,92640
0,59	$\bar{1}$,92892	$\bar{1}$,93146	$\bar{1}$,93398	$\bar{1}$,93651	$\bar{1}$,93905	$\bar{1}$,94158	$\bar{1}$,94412	$\bar{1}$,94663	$\bar{1}$,94917	$\bar{1}$,95172

$\log \frac{\gamma^2}{1-\gamma}$

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,60	$\bar{1}$,95424	$\bar{1}$,95677	$\bar{1}$,95932	$\bar{1}$,96185	$\bar{1}$,96438	$\bar{1}$,96692	$\bar{1}$,96944	$\bar{1}$,97199	$\bar{1}$,97451	$\bar{1}$,97706
0,61	$\bar{1}$,97960	$\bar{1}$,98213	$\bar{1}$,98467	$\bar{1}$,98721	$\bar{1}$,98975	$\bar{1}$,99230	$\bar{1}$,99483	$\bar{1}$,99738	$\bar{1}$,99992	0,00246
0,62	0,00500	0,00754	0,01009	0,01264	0,01517	0,01773	0,02027	0,02283	0,02538	0,02793
0,63	0,03048	0,03303	0,03559	0,03813	0,04070	0,04325	0,04582	0,04837	0,05093	0,05349
0 64	0,05606	0,05863	0,06120	0,06375	0,06633	0,06889	0,07146	0,07403	0,07663	0,07917
0,65	0,08175	0,08433	0,08692	0,08949	0,09208	0,09466	0,09724	0,09985	0,10243	0,10503
0,66	0,10760	0,11020	0,11280	0,11539	0,11800	0,12060	0,12319	0,12582	0,12842	0,13103
0,67	0,13363	0,13624	0,13887	0,14149	0,14410	0,14672	0,14935	0,15198	0,15460	0,15723
0,68	0,15987	0,16251	0,16513	0,16778	0,17043	0,17307	0,17571	0,17838	0,18103	0,18368
0,69	0,18631	0,18900	0,19167	0,19432	0,19700	0,19966	0,20235	0,20502	0,20771	0,21039
0,70	0,21308	0,21577	0,21846	0,22116	0,22385	0,22656	0,22925	0,23197	0,23468	0,23741
0,71	0,24012	0,24284	0,24557	0,24830	0,25103	0,25378	0,25650	0,25925	0,26199	0,26475
0,72	0,26750	0,27028	0,27306	0,27580	0,27857	0,28135	0,28413	0,28690	0,28969	0,29249
0,73	0,29528	0,29809	0,30089	0,30369	0,30652	0,30933	0,31216	0,31498	0,31782	0,32064
0,74	0,32349	0,32634	0,32918	0,33205	0,33490	0,33778	0,34075	0,34352	0,34640	0,34929
0,75	0,35218	0,35508	0,35799	0,36088	0,36380	0,36673	0,36965	0,37259	0,37552	0,37846
0,76	0,38141	0,38436	0,38732	0,39029	0,39327	0,39625	0,39924	0,40224	0,40523	0,40825
0,77	0,41125	0,41426	0,41731	0,42033	0,42337	0,42642	0,42947	0,43254	0,43561	0,43869
0,78	0,44176	0,44486	0,44796	0,45106	0,45419	0,45730	0,46043	0,46356	0,46672	0,46988
0,79	0,47304	0,47621	0,47940	0,48257	0,48577	0,48899	0,49219	0,49542	0,49865	0,50190

γ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,80	0,50515	0,50841	0,51167	0,51497	0,51826	0,52157	0,52488	0,52818	0,53152	0,53487
0,81	0,53823	0,54158	0,54496	0,54834	0,55173	0,55515	0,55856	0,56199	0,56543	0,56888
0,82	0,57235	0,57583	0,57932	0,58283	0,58635	0,58986	0,59341	0,59697	0,60053	0,60410
0,83	0,60771	0,61131	0,61493	0,61858	0,62223	0,62590	0,62958	0,63327	0,63696	0,64069
0,84	0,64444	0,64820	0,65196	0,65576	0,65956	0,66339	0,66722	0,67107	0,67496	0,67884
0,85	0,68275	0,68667	0,69059	0,69458	0,69857	0,70257	0,70658	0,71062	0,71467	0,71869
0,86	0,72287	0,72699	0,73114	0,73530	0,73948	0,74371	0,74794	0,75219	0,75647	0,76077
0,87	0,76510	0,76945	0,77383	0,77822	0,78265	0,78711	0,79158	0,79609	0,80062	0,80519
0,88	0,80978	0,81441	0,81906	0,82373	0,82841	0,83318	0,83796	0,84276	0,84690	0,85248
0,89	0,85739	0,86233	0,86730	0,87232	0,87737	0,88243	0,88759	0,89274	0,89796	0,90320
0,90	0,90848	0,91380	0,91919	0,92461	0,93007	0,93558	0,94113	0,94674	0,95239	0,95808
0,91	0,96384	0,96965	0,97550	0,98142	0,98740	0,99342	0,99952	1,00566	1,01187	1,01815
0,92	1,02449	1,03089	1,03737	1,04391	1,05053	1,05722	1,06399	1,07084	1,07777	1,08478
0,93	1,09186	1,09905	1,10633	1,11369	1,12116	1,12871	1,13638	1,14414	1,15201	1,16001
0,94	1,16811	1,17633	1,18467	1,19213	1,20175	1,21010	1,21939	1,22842	1,23762	1,24697
0,95	1,25647	1,26616	1,27601	1,28608	1,29634	1,30679	1,31747	1,32835	1,33949	1,35086
0,96	1,36248	1,37438	1,38658	1,39906	1,41186	1,42499	1,43838	1,45235	1,46661	1,48128
0,97	1,49642	1,51201	1,52818	1,54486	1,56215	1,58006	1,59869	1,61805	1,63826	1,65934
0,98	1,68143	1,70359	1,72895	1,75465	1,78188	1,81079	1,84163	1,87470	1,91034	1,94901
0,99	1,99128	2,03790	2,08993	2,14880	2,21663	2,29667	2,39446	2,52028	2,69723	2,99914

TABLE VI

Mobilité des ions l_{18}, avec leur coefficient de température

$$\alpha_{18} = \left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)_{18}$$ dans l'eau à 18°

	l_{18}	α_{18}		l_{18}	α_{18}
$Ag^{\cdot}$	54,3	0,0229	$CH^3CO^{2\prime}$	35	0,0238
$Am^{\cdot}$	64	222	$BrO^{3\prime}$	46	»
$1/2\ Ba^{\cdot\cdot}$	55	239	$Br^{\prime}$	67	215
$1/2\ Ca^{\cdot\cdot}$	51	247	$1/2\ CO^{3\prime\prime}$	70	270
$1/2\ Cd$	46	245	$Cl^{\prime}$	65,5	216
$1/2\ Cu^{\cdot\cdot}$	46	»	$ClO^{3\prime}$	55,0	215
$H^{\cdot}$	315	154	$1/2\ CrO^{4\prime\prime}$	72	»
$Li^{\cdot}$	33,4	265	$OH^{\prime}$	174	180
$K^{\cdot}$	64,6	217	$IO^{3\prime}$	39,9	234
$1/2\ Mg^{\cdot\cdot}$	45	256	$I^{\prime}$	66,5	213
$Na^{\cdot}$	43,5	244	$NO^{3\prime}$	61,7	205
$1/2\ Pb^{\cdot\cdot}$	61	240	$1/2\ C^2O^{4\prime\prime}$	63	231
$1/2\ Sr^{\cdot\cdot}$	51	247	$SCy^{\prime}$	56,6	221
$1/2\ Zn^{\cdot\cdot}$	46	254	$1/2\ SO^{4\prime\prime}$	68	227

TABLE VII

Coefficients de dissociation à 18°

sel.	N.	N/10	N/100	N/1000
K^2SO^4	0,540	0,717	0,885	0,959
K^2CrO^4	0,582	0,735	»	»
KI	0,789	0,869	0,942	0,978
KBr	0,765	0,869	0,946	0,984
KCl	0,756	0,863	0,942	0,981
$Pb\ (NO^3)^2$	0,343	0,630	0,845	0,948
$AgNO^3$	0,584	0,813	0,931	0,978

INDEX ALPHABÉTIQUE

896. — Imp. P. Dubreuil et A. Laroche, 18, rue Clauzel, Paris.